ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophe; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chimie organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Ec. polytech
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profes. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, direct. des forges de Terre-Noire; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
DE FORCRAND, docteur ès sciences; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences a la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIÉ, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc

TOME III. — MÉTAUX

2e CAHIER

Potassium

Par M. ROUSSEAU

Sous-Directeur du laboratoire à la Faculté des sciences



PARIS

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49



1887

POTASSIUM

Par M. G. ROUSSEAU

Sous-directeur du laboratoire à la Faculté des sciences

HISTORIQUE.

La nature complexe des alcalis et des terres alcalines avait été pressentie par Lavoisier. Il les considérait comme des *bases salifiables* susceptibles de s'unir directement aux acides pour fournir des sels neutres, sans oxydation préalable. Les métaux ne pouvant, au contraire, se dissoudre dans les acides qu'après avoir fixé une certaine proportion d'oxygène provenant de la décomposition de l'eau ou de l'acide, Lavoisier en concluait que « toutes les substances qui ont une grande affinité avec les acides contiennent de l'oxygène ». De là cette conjecture vraisemblable que les trois alcalis et les quatre terres salifiables renferment également de l'oxygène.

L'illustre chimiste ajoutait : « Il est probable que nous ne connaissons qu'une partie des substances métalliques qui existent dans la nature ; toutes celles, par exemple, qui ont plus d'affinité avec l'oxygène qu'avec le carbone ne sont pas susceptibles d'être réduites ou ramenées à l'état métallique ; et elles ne doivent se présenter à nos yeux que sous la forme d'oxydes, qui se confondent pour nous avec les terres... Il serait possible, à la rigueur, que toutes les substances auxquelles nous donnons le nom de terres ne fussent que des oxydes métalliques irréductibles par les moyens que nous employons. »

Ce n'est qu'au commencement de ce siècle que les expériences mémorables de sir Humphry Davy sont venues confirmer cette vue profonde du fondateur de la chimie moderne.

En 1807, Davy, au cours de ses recherches sur la décomposition électro-chimique des sels, eut l'idée de soumettre la potasse en dissolution concentrée à l'action d'une puissante batterie voltaïque, sans observer autre chose qu'un dégagement d'oxygène et d'hydrogène. Attribuant cet insuccès à l'influence décomposante de l'eau, il recommença l'expérience avec de la potasse maintenue en fusion dans une cuiller de platine ; l'électrode négative au contact de la potasse s'entoura d'une brillante auréole de flamme. Mais dans ces conditions, il était impossible de recueillir le métal combustible.

Enfin, après avoir constaté que la potasse devient conductrice dès qu'elle est faiblement humectée, Davy fit l'expérience suivante :

« Un petit fragment de potasse, qui était resté exposé quelques secondes à

l'air, de façon à en rendre la surface légèrement humide, fut placé sur un disque isolé de platine communiquant avec le pôle négatif d'une batterie de 250 couples, en pleine activité. Un fil de platine, relié au pôle positif, fut mis en contact avec la surface supérieure de la plaque alcaline. Tout l'appareil était exposé à l'air libre.

« Dans ces conditions, il se produisit bientôt une action très vive. La potasse se mit à fondre à ses deux points de contact avec les électrodes. Il se produisit une violente effervescence à la face supérieure. A la face inférieure il n'y eut pas de dégagement gazeux, mais on y vit apparaître de petits globules d'un vif éclat métallique pareils aux globules de mercure. Quelques-uns brûlaient avec explosion en jetant un vif éclat, au moment même de leur formation. Les autres persistaient dans leur premier état, mais ils se ternissaient bientôt et se recouvraient d'une pellicule blanche. De nombreuses expériences me montrèrent bientôt que ces globules formaient la substance que je cherchais, et que c'était là un principe inflammable particulier qui formait la base de la potasse. »

La découverte de Davy présente un intérêt historique considérable. Elle a fixé d'une façon définitive la constitution des bases alcalines et alcalino-terreuses. Mais on n'obtient ainsi que des quantités insignifiantes de métal. On chercha donc à isoler le métal par des méthodes chimiques. Thénard et Gay-Lussac eurent recours à l'action du fer sur l'hydrate de potasse. Curaudau chercha à réduire le carbonate de potasse par le charbon ; ce procédé perfectionné successivement par Brunner et par MM. Donny et Mareska est généralement employé aujourd'hui.

Le mot *potassium* dérive régulièrement de celui de *potasse*, qui a lui-même une origine germanique (en allemand *pottasche* signifie *cendres au pot*, et on désigne plus spécialement sous ce nom le carbonate de potasse provenant de l'incinération des plantes). Quant au mot *alkali*, il est emprunté à la langue arabe, d'où il est passé dans les dialectes européens; les Allemands en ont formé le nom *kalium* pour le métal correspondant, qu'ils représentent par le symbole K. Ce symbole a été universellement adopté.

ÉTAT NATUREL.

Le potassium est très répandu dans la nature, mais, en raison de ses affinités puissantes, on ne le rencontre nulle part à l'état natif. Les principaux minéraux dans lesquels on le trouve engagé sont certains silicates tels que le feldspath orthose et le mica, la carnallite, la sylvine, l'alunite, la polyhalite, le dipyre.

La quantité de potasse contenue dans le feldspath s'élève à 13,68 pour 100 (B. Wagner); dans le feldspath de Ténériffe à 3,69 pour 100 (Charles Deville).

La carnallite (chlorure double de potassium et de magnésium) renferme 26,76 pour 100 de chlorure de potassium. La sylvine est un chlorure de potassium pur.

On le rencontre dans l'eau de mer, principalement à l'état de chlorure. Un

litre en renferme de 0gr,50 à 0gr,70. Ce sel se concentre dans les eaux mères des marais salants, d'où Balard a proposé de l'extraire industriellement. La plupart des eaux minérales contiennent des quantités assez notables de sels potassiques, provenant surtout de la dégradation des roches granitiques à base de mica et de feldspath. On rencontre d'ailleurs la potasse dans toutes les terres ; d'après M. de Rempon, les terres pauvres renfermeraient de 4 à 10 pour 100 de potasse, tandis qu'une terre fertile en contiendrait jusqu'à 13,1.

Les plantes qui végètent sur le sol lui empruntent la potasse nécessaire à leur existence. On la retrouve, principalement à l'état de carbonate, dans les cendres provenant de l'incinération des végétations terrestres. Ainsi, d'après M. Joulin, les potasses de Kozan renferment :

KO,CO^2	70 pour 100
KCl	2 —
KO,SO^3	14 —

La masse charbonneuse provenant de la calcination des salins de betterave contient, d'après Sauerwein :

Partie soluble	77 pour 100
Partie insoluble	23 —

La partie soluble renferme :

Potasse	44,4
Soude	17,7
Acide carbonique	25,5
Acide sulfurique	6,0
Chlore	7,2
	100,8

Les résidus de la distillation des mélasses provenant du jus des betteraves, pendant la campagne 1865-66, contenaient sur 100 kilogrammes :

Carbonate de potasse	28 kil.
— de soude	22
Chlorure de potassium	20
Sulfate de potasse	8

(Joulin.)

La proportion de sels de potasse dans les sels de betterave s'élève, d'après M. Corenwinder, depuis 44 jusqu'à 73 pour 100 du poids total.

Les tableaux suivants, dus à M. Grouven, démontrent que la potasse est un des éléments constituants des plantes et que celles-ci dépérissent promptement dès que la proportion qu'elles renferment s'abaisse au-dessous d'une certaine limite :

	Cendres de betteraves		
	Saines.	Assez malades.	Très malades.
Potasse p. 0/0	30,50	26,8	19,0
Carbonate de soude	2,2	0,7	3,4
Sulfate de magnésie	1,8	0,4	0,4

	Trèfle	
	Sain.	Malade.
Eau p. 0/0	16,2	16,2
Protéine	16,7	11,7
Matière grasse	3,6	2,8
— sucrée	7,0	18,5
— azotée	17,9	11,3
Ligneux	31,7	31,4
Cendres	6,9	8,1

	Cendres de trèfle	
	Sain.	Malade.
Potasse p. 0/0	35,8	3,32
Soude	3,5	0,87
Chaux	35,9	55,71
Magnésie	5,5	13,08
Chlore	2,0	2,76
Acide sulfurique	2,8	13,46
— phosphorique	9,6	5,99
— silicique	4,3	4,88

(Grouven.)

PROPRIÉTÉS.

Propriétés physiques. — Le potassium est solide à la température ordinaire. Il possède l'éclat métallique quand il a été fondu sous l'huile de naphte. A l'air il se ternit rapidement et devient d'un gris bleuâtre. Il est plus mou que la cire et peut se pétrir entre les doigts ; mais, comme le frottement ou la compression du métal à l'air libre peut en déterminer l'inflammation, il est prudent de ne le manier que sous l'huile de naphte.

La densité du potassium est de 0,865 à 15 degrés (Gay-Lussac et Thénard). Sa chaleur spécifique est de 0,1655 (de — 78 à zéro); le produit de ce nombre par l'équivalent du métal est égal à 6, 4 (Regnault). Il est bon conducteur de la chaleur (Davy). Sa conductibilité électrique est inférieure à celle du sodium, du magnésium, du calcium et du cadmium; elle est de 20,84 à la température de 20°,4 (Mathiessen, Lamy).

Le potassium est plus dur que le sodium ; il est rayé par le lithium, le plomb, le calcium et le strontium, et laisse une trace grisâtre sur le papier. Il est cassant à zéro ; à partir de 25 degrés il se ramollit et devient pâteux à 58 degrés. Il fond à 58 degrés (Quincke) ; à 62°,5 sans passer au préalable par l'état vis-

queux (Bunsen). En abandonnant au refroidissement le potassium fondu et agitant constamment la masse liquide, Regnault a vu la température rester stationnaire quelques instants, puis descendre de quelques degrés avant que le métal pâteux se soit complètement solidifié. Il se volatilise vers le rouge sombre en donnant des vapeurs vertes (Davy, Rieth). Dewar et Dittmar ont déterminé sa densité de vapeur à 1040 degrés, ils l'ont trouvée 45 fois plus forte que celle de la vapeur d'eau; cette densité est normale et correspond à deux volumes.

Par sublimation, le potassium donne des cristaux cubiques (Pleischl). En fondant le métal dans un tube rempli de gaz d'éclairage, et décantant la partie liquide avant la solidification totale, Long a obtenu des octaèdres quadratiques présentant des angles de 52 degrés et de 76 degrés. La cassure du potassium fondu montre de petites facettes brillantes (Davy). Quand cette cassure est fraîche, elle présente dans l'obscurité une phosphorescence rougeâtre qui disparaît après quelques minutes, à la suite d'une oxydation plus profonde (Linnemann, Baumhauer).

Spectre du potassium. — Introduit dans la flamme du bec Bunsen, le potassium donne deux raies rouges correspondant aux raies A et B de Frauenhoffer. Bunsen et Kirchoff ont signalé une troisième raie violette faible près de la raie H. Les longueurs d'onde des raies principales sont respectivement 768,0 (double) et 404,5. A une température élevée ou avec l'étincelle et le sel fondu, on a encore : 694,6; 583, 1 ; 580,1; 578,3; 535,5; 533,6; 531,9.

MM. Wolf et Diacon ont déterminé au micromètre les raies qu'on observe quand on enflamme de l'hydrogène après son passage à travers un tube de fer chauffé et contenant du potassium.

M. Lecoq de Boisbaudran conclut de ses expériences sur les spectres des sels de potasse « qu'il ne paraît pas y avoir de différence entre le spectre du chlorure de potassium et ceux des autres sels de potassium chauffés dans la flamme du gaz ».— Les raies les plus caractéristiques du chlorure sont :

$$\alpha \left\{ \begin{matrix} 65{,}33 \\ 65{,}77 \end{matrix} \right\} \text{moyenne} = 65{,}55.$$

Les raies les plus caractéristiques du sulfate de potasse sont :

En première ligne, le groupe α, 101,78 — 103,23.

En seconde ligne, le groupe β, 118,15 — 119,62.

La double raie χ, 76,42 et 77,00.

La double raie δ, 65,30 et 65,80 (au milieu 65,55).

La raie ε, 207,36.

A l'exception de la raie 107,95, le sulfate de potasse donne le même spectre que la potasse caustique et le carbonate. Les raies varient légèrement d'intensité. Le sulfate donne un spectre plus beau que le carbonate; il est moins développé avec le chlorure.

Le chlorure, bromure, iodures fondus, donnent des spectres contenant les deux doubles raies rouges 65,30 — 65,80 et 76,42 — 77,00, le groupe jaune, 101,78 — 103,23 et les groupes verts, 118,13 — 119,62 et 128,75 — 130,20;

mais les raies verte et bleue 134,05 et 143,67 ainsi que les raies violettes, 157,58; 164,95; 174,00; 180,85; 184,96 et 192,20, paraissent y manquer ou être faibles; la raie 207,36 y est bien visible.

Propriétés chimiques. — Malgré sa grande affinité pour l'oxygène, le potassium abandonné à la température ordinaire dans l'air parfaitement sec, reste inaltéré (Bonsdorff). Mais, d'après Weyl, l'oxygène sec mélangé d'ammoniaque, le détruit rapidement. A une température plus élevée, il brûle en se transformant en potasse ou en peroxyde de potassium. En présence d'une quantité limitée d'air imparfaitement desséché, le potassium se convertit lentement en sous-oxyde. A chaud, et dans un courant d'oxygène sec, il se transforme en peroxyde.

Le potassium décompose l'eau avec une grande violence à la température ordinaire en dégageant $47^{Cal},8$. Il se forme de l'hydrate de potasse en même temps que l'hydrogène est mis en liberté. Pour mettre en évidence ce dégagement gazeux, il suffit d'introduire un globule de potassium enveloppé dans du papier buvard, dans une éprouvette remplie de mercure et dans laquelle on a fait passer une petite quantité d'eau bouillie. En opérant à l'air libre, on voit le globule tournoyer rapidement et s'entourer d'une auréole violette due à la combustion de l'hydrogène. L'expérience se termine par une explosion qui se produit au moment où le globule, en se refroidissant, perd la forme sphéroïdale et réduit brusquement en vapeur l'eau qui vient le mouiller.

Si l'on jette un fragment de potassium à la surface de l'alcool absolu ou dont la densité ne dépasse pas 0,823, il prend un mouvement gyratoire et s'oxyde sans s'enflammer; mais, si la densité de l'alcool atteint 0,830, on le voit s'enflammer comme à la surface de l'eau.

Le potassium introduit dans le chlore sec refroidi à — 80° s'y ternit rapidement (Donny et Mareska). A la température ordinaire il s'y enflamme en brûlant avec une flamme violette plus vive que celle qu'on observe dans l'oxygène (Davy).

Il se combine au brome avec dégagement de lumière et explosion; le tube de verre qui sert à l'expérience est généralement brisé (Balard). A chaud, le potassium décompose le gaz bromhydrique sec.

Au contact de l'iode solide ou en vapeurs, le potassium s'y combine rapidement avec dégagement de chaleur et production de lumière.

L'acide fluorhydrique est décomposé avec une grande énergie, à la température ordinaire.

Le soufre donne lieu aux mêmes phénomènes.

En faisant fondre le potassium avec le sélénium, les deux éléments se combinent avec dégagement de lumière et une portion du séléniure de potassium formé se sublime. La présence d'un excès de potassium détermine une explosion accompagnée d'une projection de la masse, phénomène qui paraît dû à la volatilisation brusque du potassium non combiné (Berzelius).

Le potassium s'unit au tellure avec dégagement de lumière (Davy).

L'azote ne se combine pas directement avec le potassium.

Le phosphore se combine au potassium sous l'influence de la chaleur. Il faut

opérer dans un gaz inerte tel que l'azote ou l'hydrogène. Magnus et Vigier recommandent de fondre ensemble les deux corps sous une couche d'huile de naphte ; dans ces conditions la combinaison s'accomplit sans dégagement de lumière. Chauffé dans l'hydrogène phosphoré gazeux, le potassium s'empare du phosphore en mettant l'hydrogène en liberté.

L'arsenic et le potassium se combinent en donnant un arséniure quand on les chauffe dans une atmosphère d'azote.

Le charbon, chauffé avec du potassium à une température suffisante pour volatiliser ce dernier, fait ensuite effervescence au contact de l'eau (Davy). Des baguettes de charbon de bois, trempées dans de la potasse fondue, puis soumises à une calcination énergique en vase clos, acquièrent la curieuse propriété de s'enflammer au contact de l'air ou quand on les plonge dans l'eau. Il semble que, dans ces conditions, il s'est formé un carbure de potassium. On sait d'ailleurs que M. Berthelot a obtenu un acétylure C^4K^2 en chauffant le métal dans une cloche courbe renfermant de l'acétylène ou de l'éthylène. Au contact de l'eau, ce composé régénère l'acétylène.

Ni le silicium ni le bore ne s'unissent directement au potassium.

Le potassium, maintenu en fusion, en présence de l'hydrogène, à une température de 300 degrés, absorbe un volume considérable de ce gaz en formant un hydrure peu stable, qui se décompose sous la pression atmosphérique à 411 degrés, et, à froid, en présence du mercure. Ce composé a été découvert par Gay-Lussac et Thénard, et étudié avec beaucoup de soin par MM. Troost et Hautefeuille (voy. p. 22).

Chauffé avec les métaux, le potassium s'y combine pour former des alliages. Il s'unit au mercure en donnant des amalgames cristallisés (Crookewitt, Popoff).

Le potassium décompose la plupart des oxydes et des sels métalliques à une température peu élevée et souvent avec dégagement de chaleur et de lumière. Citons plus particulièrement les acides phosphorique, azoteux, hypo-azotique, arsénieux, arsénique, borique, silicique.

Ainsi, d'après Gay-Lussac et Thénard, le potassium chauffé avec l'acide phosphorique vitreux donne une masse rouge que l'eau décompose avec dégagement d'hydrogène phosphoré non inflammable ; c'est probablement un mélange de phosphure et de phosphate.

Le protoxyde et le bioxyde d'azote sont décomposés par le potassium à l'aide de la chaleur ; il se produit d'abord du peroxyde de potassium, qui se transforme ensuite en azotite de potasse :

$$AzO^2 + KO^3 = KO,AzO^3 + O.$$

Le protoxyde est ramené d'abord par le potassium à l'état de bioxyde :

$$K + 5\,AzO = KO^3 + AzO^2 + 4\,Az,$$

et le bioxyde formé subit ensuite la transformation signalée plus haut.

Au contact des vapeurs d'acide hypoazotique, le potassium s'enflamme.

Chauffé dans un courant d'oxyde de carbone, il s'y combine en formant un composé C^2O^2K, décrit pour la première fois par Liebig. Brodie, en chauffant le potassium à 80 degrés dans l'oxyde de carbone, a observé la formation d'arborescences blanches qui, par l'action prolongée du courant gazeux, se sont transformées en une masse rouge dont la composition correspond à C^2O^2K. Ce produit se décompose avec violence au contact de l'eau. L'alcool anhydre le transforme en rhodizonate $C^{10}H^2K^2O^{12} + 2HO$.

D'après Kolb et Schmitt, le potassium placé en lames minces en présence de l'acide carbonique tiède et saturé d'humidité se transforme, au bout de vingt-quatre heures, en un mélange de carbonate et de formiate de potasse. C'est là une synthèse organique des plus remarquables.

L'acide silicique est réduit par le potassium avec formation d'une masse brune que l'eau décompose en hydrogène et acide silicique. En présence d'un excès de potassium, le siliciure de potassium formé s'oxyde aux dépens de l'eau en donnant naissance à du silicate de potasse.

En calcinant un mélange d'acide borique et de potassium, on obtient du bore amorphe et du borate de potasse, d'après l'équation :

$$4BoO^3 + 3K = 3(BoO^3,KO) + Bo.$$

Il paraît se former dans cette réaction un peu de borure de potassium que l'eau décompose avec dégagement d'hydrogène.

Le potassium fondu absorbe le gaz ammoniac, en donnant un amidure AzH^2K. A la chaleur rouge, ce composé perd les trois cinquièmes du gaz ammoniacal primitivement absorbé, et laisse un résidu noirâtre d'azoture AzK^3.

La grande affinité du potassium pour le chlore explique la facilité avec laquelle il décompose les chlorures. Wœhler est parvenu ainsi à isoler de leurs chlorures certains métaux, tels que l'aluminium, le magnésium, etc., dont les oxydes sont irréductibles par le charbon.

Le potassium décompose au rouge les fluorures d'argent et de plomb, mais il n'a pas d'action sur les fluorures de sodium et de calcium.

Il attaque presque toutes les substances insolubles dans les acides : les silicates, les fluosilicates, les sulfates, les cyanures, le fer chromé, la cassitérite, les titanates, les tungstates, les molybdates (Schœne).

Le cyanogène, formé avec absorption de chaleur à partir des éléments, possède une énergie comparable à celle des corps simples de la famille du chlore. Aussi se combine-t-il directement avec le potassium. L'expérience peut se faire dans une cloche courbe; en chauffant légèrement le métal, la combinaison s'accomplit avec dégagement de lumière.

Signalons enfin l'action du potassium sur un certain nombre de composés organiques :

Il forme avec l'alcool de l'éthylate de potasse $C^4H^5KO^2$, par une réaction comparable à celle qui donne naissance à l'hydrate de potasse. De même avec le phénol, il y a formation de phénate et dégagement d'hydrogène. Il se dissout dans l'aldéhyde en se transformant en un sel cristallisé $C^4H^3KO^4$.

Chauffé avec certains carbures, il engendre des kaliures; tels le kaliure de

naphtaline $C^{20}H^8K^2$ et le kaliure de cymène $C^{20}H^{14}K^2$. On a déjà signalé plus haut la formation d'acétylure de potassium quand on chauffe le métal dans une atmosphère d'acétylène ou d'éthylène.

ÉQUIVALENT.

L'équivalent du potassium a été déterminé par un grand nombre d'expérimentateurs.

C'est à Berzelius qu'on doit les premières mesures. Il déduisait le poids atomique du métal de l'analyse du chlorate. Ce sel, soumis à la calcination, perd en effet tout son oxygène en se transformant en chlorure. On détermine ainsi le rapport entre le chlorate et l'oxygène qu'il renferme, et par suite l'équivalent du chlorure de potassium rapporté à l'oxygène. Pour obtenir l'équivalent du potassium, on n'a plus qu'à retrancher du nombre obtenu l'équivalent du chlore.

Berzelius a adopté le nombre 39,19 pour l'équivalent du potassium.

M. Marignac a employé les méthodes suivantes : 1° calcination d'un poids connu de chlorate de potasse et pesée du résidu de chlorure; 2° détermination de la quantité de chlorure de potassium nécessaire pour la précipitation d'un poids donné d'argent; 3° transformation d'un poids connu de chlorure de potassium en chlorure d'argent. Ces méthodes ont conduit le savant génevois à adopter le nombre 39,116.

M. Maumené a déterminé l'équivalent du chlorure de potassium en transformant en chlorure d'argent un poids déterminé de ce corps. Il a trouvé 39,06.

M. Stas a déterminé avec une précision extraordinaire le rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium. L'argent et le chlorure pesés en quantités proportionnelles, d'après les nombres adoptés par M. Dumas (39; 35,5), ont été dissous, puis mêlés; l'excès d'argent que contenait la liqueur a ensuite été déterminé par la méthode volumétrique de Gay-Lussac. M. Stas a trouvé par cette méthode que 100 parties d'argent équivalent à 69,103 de chlorure de potassium.

Quant au poids moléculaire du chlorure de potassium, il a été déterminé par deux méthodes : 1° par calcination du chlorate; 2° par la décomposition du chlorate à l'aide de l'acide chlorhydrique. Les nombres obtenus par ces deux procédés sont très concordants; leur moyenne est 74,587. En déduisant de ce nombre le poids équivalent du chlore, 35,477, M. Stas a obtenu pour poids équivalent du potassium 39,130. De nouvelles expériences, publiées en 1882, l'ont conduit à adopter le nombre 39,1425.

MM. Clarke, Lothar Meyer et Seubert, dans la revision critique des poids atomiques qu'ils ont entreprise, adoptent comme valeur probable de l'équivalent du potassium les nombres 39,02 ou 39,03.

PRÉPARATION.

Électrolyse de la potasse et du cyanure de potassium. — Nous avons rapporté, au commencement de cette monographie, la mémorable expérience de Davy, en citant un passage du mémoire de l'illustre chimiste. Il suffira donc de rappeler ici que Davy a répété cette expérience sous une forme un peu différente : il creusait une cavité à la partie supérieure d'un fragment de potasse et la remplissait de mercure, dans lequel plongeait l'électrode négative de la pile; la plaque de potasse reposait sur une lame de platine en communication avec le pôle positif. On obtient ainsi un amalgame qui laisse un résidu de potassium quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène.

On peut rapprocher de la méthode de Davy le procédé électro-chimique suivant, proposé par Linnemann. Le cyanure de potassium fondu est soumis à l'action d'une pile de deux à quatre éléments Bunsen. Il faut employer des électrodes de charbon, le platine étant attaqué par le sel alcalin avec formation d'un platinocyanure. On ne chauffe l'appareil que par le fond, de manière à laisser une croûte de cyanure solide à la surface du bain; de cette façon, le métal qui vient surnager est protégé contre l'action de l'air.

Postérieurement à la découverte de Davy, l'extraction du potassium a été l'objet de nombreuses recherches de la part de Gay-Lussac et Thénard, Berzelius et Pontin, Erman et Simon, Jacquin, Gruner, Seebeck, Ritter, Curaudau, Tromsdorff, Tennant, Sementini, Lampadius, Brunner, Wœhler, Dumas, Mitscherlich, Serullas, Mantell, Fleisch et Sadler, Brunner, Dony et Mareska, Sainte-Claire Deville, Debray, Dolbear, Linnemann. Ces travaux se rapportent à trois procédés distincts que nous étudierons successivement : 1° décomposition de la potasse par le fer; 2° réduction du carbonate de potasse par le charbon; 3° action de la limaille de fer sur le sulfure de potassium.

Décomposition de la potasse par le fer. — Ce procédé est dû à Gay-Lussac et Thénard.

On prend un canon de fusil dont l'intérieur a été soigneusement décapé et qu'on a recourbé comme l'indique la figure 1. On en remplit la partie moyenne de tournure de fer bien décapée. Cette partie du tube, qui doit être soumise à l'action du feu dans le four à réverbère, est recouverte de 1 à 2 centimètres d'un lut infusible, formé d'une partie de terre à potier et de cinq parties de sable fin. L'extrémité relevée du canon de fusil est remplie de fragments de potasse; elle supporte une grille à combustion, à l'aide de laquelle on peut amener la potasse à fusion de manière à la faire couler sur le fer; elle se termine enfin par un tube de verre plongeant sous une couche de mercure et fonctionnant comme tube de sûreté en cas d'obstruction de l'extrémité antérieure du canon de fusil. Cette seconde extrémité se termine par une allonge de cuivre, entrant à frottement doux dans un récipient de même métal, où le potassium vient se condenser sous une couche d'huile de naphte. Ce récipient

est muni d'un tube coudé par où les gaz trouvent une issue dans l'atmosphère.

L'appareil étant ainsi disposé, on allume le four à réverbère et on élève progressivement sa température jusqu'au rouge blanc à l'aide d'une soufflerie dont la buse est mastiquée dans le cendrier. Pendant ce temps, on refroidit la partie externe du canon de fusil qui renferme la potasse avec un linge mouillé afin de l'empêcher de fondre et de couler sur la limaille de fer. Quand le fourneau a atteint le rouge blanc, on introduit quelques charbons allumés dans la grille à combustion, de manière à fondre lentement la potasse. Celle-ci arrive ainsi, par petites portions successives, au contact du fer chauffé au rouge blanc; elle se

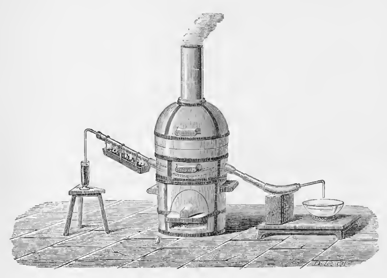


Fig. 1.

décompose, son oxygène se porte sur le fer, tandis que l'hydrogène se dégage et que le métal en vapeur vient se condenser dans le récipient de cuivre.

On peut obtenir, d'après Gay-Lussac et Thénard, 25 grammes environ de potassium en partant de 100 grammes de potasse caustique. Ces chimistes ont d'ailleurs constaté qu'une partie de la potasse échappe toujours à la décomposition; on en retrouve près de la moitié dans la partie du tube qui a été soumise à la chaleur la plus intense. Ce fait est en désaccord avec l'interprétation qu'on avait tout d'abord adoptée pour expliquer la décomposition de la potasse par le fer, phénomène qu'on représentait par l'équation suivante :

$$3\,Fe + 2\,KHO^2 = Fe^3O^4 + 2\,K + 2\,H.$$

La décomposition incomplète de la potasse ne peut être attribuée à l'élévation excessive de la température, car en recommençant l'expérience avec une allure moins chaude, on n'obtient plus que des vapeurs blanches d'hydrate de potasse.

M. Sainte-Claire Deville a donné la clef de ce phénomène en montrant qu'à la température élevée où l'on opère, l'hydrate de potasse est dissocié partiellement en hydrogène, oxygène et potassium. Le fer n'intervient que pour fixer l'oxygène et empêcher qu'il ne se recombine au métal dans les parties plus froides du canon de fusil. En présence de l'oxyde de fer, le potassium tend d'ailleurs à reproduire de la potasse et du fer métallique, et le seul moyen d'éviter que cette action inverse devienne prépondérante, c'est de conduire l'opération très rapidement. Voici les détails de l'expérience capitale de Sainte-Claire Deville :

« J'ai pris, dit-il, une bouteille à mercure, munie d'un tube de fer vissé à son extrémité supérieure, à la place où se trouve le bouchon, et d'un autre tube de fer adapté à la partie inférieure, perpendiculairement à l'axe du cylindre. L'appareil est placé sur la sole, et près de l'autel d'un four à réverbère chauffé au blanc par la flamme de la houille qu'on maintient réductrice autant que possible. La voûte du four est percée pour laisser passer le tube vertical ; la paroi intérieure donne issue au tube horizontal. La bouteille a été remplie soit de tournure de fer parfaitement décapée par l'hydrogène, soit d'éponge de fer pur. La place qu'occupe la bouteille dans le four à réverbère est telle, que le fond est beaucoup moins chaud que la panse. Quand la température a atteint le blanc, on introduit de la potasse monohydratée par le tube supérieur, et l'on ajoute un récipient à l'extrémité du tube inférieur. Quand on a obtenu ainsi du potassium, on arrête brusquement l'opération. Voici ce que j'ai observé :

« 1° Dès que le passage de la potasse en vapeur cesse d'être très rapide, il arrive beaucoup de potasse volatilisée dans le récipient, le potassium ne se formant que lorsqu'on introduit beaucoup de potasse par le tube supérieur.

« 2° Lorsqu'on fait scier la bouteille, on trouve que le fer contenu dans les parties les plus chaudes de l'appareil est absolument intact, aussi brillant qu'avant l'expérience et sans trace d'oxyde fondu à la surface. A la partie inférieure moins chauffée, on trouve un magma, souvent caverneux, d'oxyde de fer et de potasse, et l'opération cesse brusquement dès que ce magma est arrivé à la hauteur des parties violemment chauffées de l'appareil.

« 3° Si l'on chauffe la bouteille entière à la température à laquelle ce magma se trouve porté dans l'expérience précédente, on n'obtient pas trace de potassium, mais seulement de l'hydrogène et de la potasse.

« Je conclus de là que la potasse hydratée est entièrement dissociée en passant au travers du fer incandescent ; qu'à la partie inférieure il arrive en réalité du potassium, de l'hydrogène et de l'oxygène. Une portion seulement de l'oxygène est absorbée par le fer, et il en résulte du potassium, qui est entraîné rapidement par le courant d'hydrogène, tandis que la potasse reconstituée empêche mécaniquement l'oxyde de fer de céder son oxygène au potassium ou à l'hydrogène en excès. Cette décomposition ultérieure s'effectue sans doute quand le courant de gaz est suffisamment lent, car, dans ce cas-là, on n'obtient que l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau, sans qu'il se produise une trace de potassium. On doit donc introduire la potasse avec une grande rapidité dans l'appareil, si l'on veut obtenir du potassium dont la production est, pour ainsi dire, accidentelle.

« La preuve la plus manifeste qu'on puisse donner de la dissociation de la potasse en ces circonstances, et ce qui fait bien voir que le fer dans les parties chaudes de l'appareil ne sert qu'à transmettre la chaleur, c'est que l'appareil entier étant porté à la température où se trouve le fond de la bouteille, tout phénomène de décomposition cesse, et l'on n'obtient plus que de l'hydrogène et de la vapeur alcaline. »

L'absence d'oxyde de fer dans les parties les plus chaudes de l'appareil, doit être attribuée, d'après M. Debray, à la présence de l'hydrogène et de la vapeur de potassium :

« Si le fer de la partie la plus chaude, dit-il, se retrouve à l'état métallique à la fin de l'expérience, cela ne tient pas, à coup sûr, à la facile réduction de l'oxyde magnétique de fer. Celui-ci se forme à des températures supérieures à celle de la fusion du fer et je me suis assuré par des expériences directes qu'il ne possède aucune tension de dissociation même à la température de dissociation de la fusion de la porcelaine, bien voisine de celle du fer pur. Mais il faut remarquer que dans la préparation des métaux alcalins, il reste de la vapeur du métal et de l'hydrogène dans l'appareil. Il est facile, en effet, de déduire des expériences que M. H. Sainte-Claire Deville a publiées en 1870 sur la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène et sur l'oxydation du fer par la vapeur d'eau, que si l'on a une masse de fer incomplètement oxydée, dont les diverses parties sont à des températures variables, dans une atmosphère plus ou moins dense, l'oxygène quittera nécessairement les plus chaudes, s'il y était primitivement fixé, pour se porter sur les parties les plus froides. »

Réduction du carbonate de potasse par le charbon. — C'est Curaudau qui observa le premier, en 1808, qu'un mélange intime de charbon et de carbonate de potasse peut dégager du potassium. L'emploi de ce procédé a été rendu pratique par Brunner (1823). Voici la description de la méthode employée par ce savant :

On prépare un mélange intime de 1 partie de charbon et de 4 de carbonate de potasse provenant de la calcination du tartre brut. Le flux noir est introduit dans une bouteille à mercure en fer forgé, sur laquelle on visse un canon de fusil de 30 centimètres de longueur. Ce tube est mis en communication avec un récipient de cuivre, divisé en deux parties cylindriques s'emboîtant l'une dans l'autre. La partie inférieure contient une couche d'huile de naphte de 5 à 6 centimètres de hauteur. La partie supérieure, en forme de couvercle, pénètre dans la première ; elle est séparée en deux parties par une lame verticale d'une longueur suffisante pour qu'elle puisse plonger dans l'huile, qui forme alors un joint hydraulique. Ce couvercle porte d'ailleurs deux ouvertures situées en face l'une de l'autre, et la lame verticale est elle-même percée dans l'axe de ces tubulures. Quand tout est en place, ces ouvertures livrent passage à une tige métallique destinée à désobstruer le canon de fusil qui s'engorge fréquemment pendant l'opération. La cornue est recouverte d'un lut réfractaire. On la place dans un fourneau à vent à fort tirage. Quand elle est portée au rouge vif, il se dégage de l'oxyde de carbone, puis on voit apparaître des vapeurs vertes de

potassium à l'extrémité du canon de fusil. C'est à ce moment qu'on adapte le récipient où le métal vient se condenser.

Brunner prétendait qu'à l'aide de son procédé, on peut retirer jusqu'à 3 pour 100 de potassium du tartre brut. Pleischl affirme qu'en suivant la méthode de Brunner, il a obtenu 300 grammes de potassium pour 1200 grammes de charbon de tartre. Mais ces résultats sont tout à fait exceptionnels et en désaccord avec les expériences de la plupart des chimistes. Dumas indique, comme produit moyen d'une opération, la quantité de 15 à 40 grammes, et, d'après Berzelius, il arrive souvent que l'opération échoue complètement : le métal, passant à l'état de gaz, dans un état de combinaison inconnue, et la majeure partie se transformant en une masse noire, infusible. On voit donc que le rendement est très variable, et, si l'on ajoute que les obstructions fréquentes des appareils constituent une cause permanente de danger, on comprendra que Gmelin ait pu dire de cette préparation qu'elle est une des opérations les plus ardues de la chimie.

MM. Donny et Mareska ont réussi à triompher, au moins en partie, de ces difficultés. La faiblesse des rendements provenant surtout de l'action de l'oxyde de carbone sur le potassium, ils ont commencé par étudier cette réaction dans les conditions les plus diverses de température. Les trois propositions suivantes résument leurs observations :

« A une température très élevée, le potassium et l'oxyde de carbone peuvent se produire simultanément et se mêler sans réagir l'un sur l'autre. »

« Le potassium, à l'état solide ou liquide, réagit sur l'oxyde de carbone et s'altère. »

« Quand on fait arriver un mélange d'oxyde de carbone et de potassium en vapeur dans des réfrigérants spacieux et refroidis, le potassium ne se condense pas à l'état métallique. »

On comprend, par suite, comment le potassium qui pénètre en vapeur dans le récipient, est irrévocablement perdu. Quant au métal condensé dans le tube de communication, il subit une altération profonde au contact de l'oxyde de carbone et se transforme en produits charbonneux infusibles.

Quant à l'obstruction du tube, Mitscherlich avait déjà cherché à y remédier en maintenant autant que possible le tuyau de communication à la température rouge dans la plus grande partie de sa longueur. Mais il arrivait que le tube était rouge dans toute sa longueur, et le potassium arrivant en vapeur dans le récipient était détruit, ou bien que l'obstruction du tube était accrue à la suite d'une température insuffisante.

Cette critique des errements de leurs prédécesseurs a conduit MM. Donny et Mareska à renoncer complètement à l'idée de condenser le métal dans le tube intermédiaire, entre la cornue et le récipient, et à imaginer un récipient capable de soustraire, autant que possible, le potassium condensé à l'action de l'oxyde de carbone sans en laisser échapper une trop grande partie à l'état de vapeur.

Le fourneau employé par MM. Donny et Mareska a la forme d'un fourneau à vent. Sur le devant, les briques sont placées sur champ et disposées de manière

à laisser une ouverture circulaire de 14 centimètres. Cette ouverture est limitée intérieurement par un anneau de fer ; pendant l'opération, elle est fermée par une cloison en tôle, percée en son centre d'une ouverture qui livre passage au col de la cornue.

La cornue est formée d'une bouteille à mercure, sur laquelle on visse un tuyau de fer forgé de 11 centimètres de longueur. Afin d'éviter l'oxydation rapide du fer à la haute température du foyer, oxydation qui amène d'ordinaire la destruction de l'appareil avant le terme de l'expérience, on répand sur toute la longueur de la cornue, quand elle commence à rougir, du borax vitrifié et pulvérisé ; il se forme ainsi à la surface un enduit protecteur bien plus efficace que les luts argileux.

« Le condensateur est une sorte de boîte allongée et aplatie, ouverte à ses deux extrémités, et dont l'une se termine en col arrondi pour pouvoir s'adapter

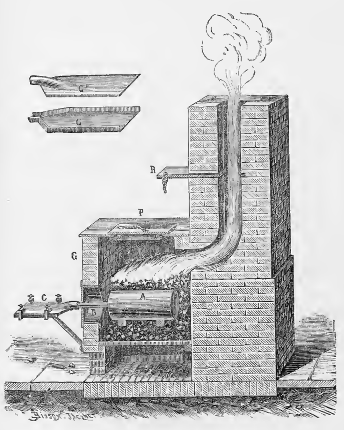


Fig. 2.

au tuyau *b* de la cornue (fig. 2). On le construit avec des feuilles de tôle de 4 millimètres d'épaisseur. Il a 30 centimètres de longueur, 12 centimètres de largeur et 6 millimètres de hauteur, non compris l'épaisseur des parois. »

Le col n'a que 1 centimètre de longueur, et le bord en est taillé en biseau à l'intérieur pour pouvoir s'appliquer exactement au bord du tuyau de la cornue, qui extérieurement est également en biais. Le potassium condensé dans ce récipient s'en extrait facilement, toute la paroi supérieure, y compris la moitié du col, étant mobile, et servant ainsi de couvercle. Pendant l'opération, le couvercle est maintenu fixé sur la boîte à l'aide de quatre vis de pression.

On remplit la cornue de bitartrate de potasse, calciné modérément à l'abri de l'air dans un creuset de fer, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs inflammables. Il importe que le résidu soit léger et poreux, aussi doit-on soigneusement éviter de tasser la masse, et refroidir promptement le creuset dès qu'on l'a retiré du feu. Ce refroidissement rapide, qu'on peut obtenir en enveloppant le creuset d'un linge mouillé, a pour but d'empêcher la formation du cyanure de potassium. Ce résidu poreux est concassé en morceaux de la grosseur d'une noisette. La bouteille peut en contenir de 800 à 900 grammes.

La cornue est maintenue dans le fourneau à une distance convenable de la grille à l'aide de deux briques taillées de manière à occuper le moins de place possible. Un tampon de lut est disposé entre le fond de la bouteille et la partie verticale du fourneau, de façon à empêcher le recul. Le col de la cornue ne doit d'ailleurs dépasser le fourneau que de 1 à 2 millimètres.

On chauffe la cornue d'une manière bien égale en remplissant le fourneau, par couches alternatives, avec du charbon de bois enflammé, du charbon de bois froid et du coke. Dès que sa température atteint le rouge obscur, on écarte les charbons pour répandre un peu de borax sur la cornue ; quand celui-ci est fondu, on rajoute du combustible, et, à partir de ce moment, on n'alimente plus le feu qu'avec du coke, en ayant soin que la cornue reste toujours enveloppée de charbon incandescent.

Il se dégage d'abord de l'oxyde de carbone brûlant à l'orifice du col avec une flamme bleue qui ne tarde pas à devenir plus brillante. Bientôt on voit apparaître des fumées blanches de potasse et l'intérieur du tuyau de communication s'emplit d'une vapeur verte. En ce moment, la température de la cornue a atteint le rouge blanc. On adapte alors le récipient, en le maintenant à l'aide de vis sur un support de fer encastré dans la maçonnerie du fourneau et l'entourant d'un linge mouillé pour en abaisser la température. La flamme d'oxyde de carbone apparaît alors à l'extrémité du récipient et permet de régler la marche de l'opération. Si elle vient à cesser, malgré l'allure très chaude du fourneau, c'est que le tuyau s'obstrue; il suffit alors d'introduire une tige de fer dans le récipient.

D'ordinaire, l'opération est terminée au bout d'une demi-heure. On enlève le récipient et on le plonge aussitôt dans un étui métallique, refroidi extérieurement et contenant de l'huile de naphte. Après refroidissement du récipient, on le retire du sein de l'huile, on l'ouvre et on en détache le potassium à l'aide d'un ciseau. Le métal est conservé dans des flacons remplis d'huile de naphte. Quant à la cornue, il n'y a pas d'inconvénient à la laisser refroidir à l'air; les auteurs du procédé n'ont jamais observé ces explosions si fréquentes quand on opère d'après la méthode de Brunner.

On peut obtenir ainsi de 200 à 250 grammes de potassium en une seule opé-

ration en partant de 800 à 900 grammes de crème de tartre calcinée. Le rendement n'a jamais été inférieur à 150 grammes. La perte de métal dû à la volatilisation est en moyenne d'environ 100 grammes.

La réaction peut se représenter par l'équation :

$$KO,CO^2 + 2C = K + 3CO.$$

Cette décomposition de la potasse par le charbon n'est d'ailleurs qu'apparente, comme celle de la vapeur d'eau à la chaleur blanche en présence de certains métaux. Le carbone n'intervient que pour fixer l'oxygène mis en liberté et permettre la dissociation d'une nouvelle partie de l'oxyde. Dans le cas de la réduction du carbonate de soude par le charbon, M. Beketoff a d'ailleurs montré que le phénomène, à partir de la soude anhydre et de l'oxyde de carbone, est en réalité exothermique; il est probable qu'on pourrait rendre compte de la formation du potassium par des considérations du même ordre.

Un mélange de 2 équivalents de charbon et de 1 équivalent de carbonate ne donne pas de résultats satisfaisants. On attribuait autrefois cet insuccès au défaut d'intimité du mélange, mais cette explication a dû être abandonnée depuis qu'on a constaté que le flux noir provenant de la calcination de la crème de tartre purifiée ne donne que des résultats négatifs.

MM. Donny et Mareska ont cru pouvoir conclure des analyses qu'ils ont faites de divers flux noirs, que les mélanges qui fournissaient des rendements avantageux contenaient la potasse et le charbon dans les proportions indiquées par la théorie. Mais, après un examen attentif des analyses publiées par ces savants, M. H. Deville a remarqué que les tartres employés avec succès contenaient toujours une dose notable de tartrate de chaux.

Le mélange provenant de la calcination de ces produits renferme par suite du carbonate de chaux qui sert de support au carbonate de potasse en fusion et empêche celui-ci de couler et de se séparer du charbon. Le contact intime des deux substances réagissantes se trouve donc assuré pendant toute la durée de l'opération. Enfin l'acide carbonique provenant de la décomposition du carbonate de chaux facilite la volatilisation du potassium.

Réduction du sulfure de potassium par le fer. — Dolbear a obtenu du potassium en chauffant au rouge du sulfure de potassium avec de la limaille de fer. L'auteur dit avoir obtenu de bons résultats. Le potassium obtenu serait, d'après Kern, plus pur que celui que fournissent les autres procédés. Mais la méthode n'a encore été expérimentée que sur de petites quantités de mélange.

Purification du potassium. — Le potassium obtenu par le procédé de Brunner, modifié par Donny et Mareska, renferme encore quelques impuretés, dues à des composés organiques. Quand on le fait brûler à la surface de l'eau, la potasse formée colore le liquide en jaune ou en rouge. Sous l'action de la chaleur, il donne des vapeurs vertes et laisse un résidu charbonneux et spongieux. Exposé au contact de l'air pendant quelque temps, il noircit et devient détonant. Sous l'huile de naphte, la même métamorphose se produit à la longue.

Le seul moyen pratique d'empêcher la formation de cette matière explosive, c'est de purifier le potassium le plus tôt possible; cette purification ne pourrait être retardée au delà de deux ou trois mois.

Pleischl recommandait de purifier le métal par expression à travers un linge, sous l'huile de naphte maintenue à une température de 60 à 65 degrés. D'après Harcourt, pour débarrasser le potassium de sa croûte superficielle d'oxyde, on introduit le métal dans un tube ouvert garni d'une toile à sa partie inférieure et maintenu par un bouchon dans un second tube plus large, fermé par le bas et rempli d'huile de naphte; on chauffe le tout au bain-marie jusqu'au point de fusion du potassium, et à l'aide d'un bouchon muni d'une tige de verre et glissant à frottement dans le tube intérieur, on détermine l'écoulement du métal fondu à travers la toile.

On n'arrive pourtant de cette façon qu'à une purification incomplète du potassium. Pour obtenir le métal parfaitement pur, il est indispensable d'avoir recours à la distillation. MM. Dormy et Mareska recommandent d'employer, à cet effet, des cornues de fer qu'on a préalablement chauffées au rouge dans un courant d'hydrogène, afin de détruire l'oxyde et de chasser les vapeurs mercurielles.

On introduit dans la cornue 500 à 600 grammes de potassium brut, puis on y visse un canon de fusil d'environ 27 centimètres de longueur, légèrement incliné sur l'axe de la bouteille. On place le tout dans le fourneau, de façon que le tube et la cornue suivent chacun une direction descendante, en sens inverse. On chauffe et l'on reçoit d'abord l'huile de naphte qui distille, dans un récipient de verre. Quand l'huile ne distille plus, on adapte au canon de fusil un récipient de Brunner, ou mieux, une boîte rectangulaire de cuivre dont les parois verticales portent deux ouvertures, dont les centres se trouvent sur l'axe du canon de fusil. L'extrémité de celui-ci pénètre dans l'ouverture la plus élevée; l'ouverture la plus basse est garnie d'une boîte d'étoupe dans laquelle glisse une tige de fer qui sert à désobstruer le canon de fusil. Au début, on chauffe le fourneau avec précaution. Les premières portions de potassium qui passent à la distillation pouvant se solidifier dans le tube encore froid, on prévient cet accident en chauffant la partie extérieure au fourneau à l'aide d'une lampe. Une fois la distillation mise en train, le tuyau rougit sur presque toute sa longueur; on retire alors la lampe et l'on refroidit le récipient avec un linge mouillé. La longueur plus ou moins grande sur laquelle rougit le tube permet d'ailleurs de suivre la marche de la distillation. La fin de l'opération est annoncée par le refroidissement brusque du tube.

On trouve le potassium à l'état de fragments arrondis et brillants au milieu de l'huile de naphte dont on a rempli le récipient jusqu'au tiers de sa hauteur. Si le potassium était impur, il se dégagerait, pendant l'opération, des gaz inflammables auxquels il faudrait donner issue. Enfin, il ne faut pas oublier que le canon de fusil retient toujours une petite quantité de potassium plus ou moins impur qui n'a pu s'écouler, et qui peut devenir fortement détonant au contact de l'air. Il importe donc, aussitôt l'appareil refroidi, de dévisser le tube et de le plonger dans l'eau.

Une seconde distillation, conduite exactement de la même façon, permet d'obtenir le potassium dans un état de pureté parfaite.

ALLIAGES DE POTASSIUM.

Le potassium peut former des alliages avec la plupart des métaux, et surtout avec les métaux facilement fusibles. On prépare ces alliages en chauffant le potassium avec différents métaux dans une cloche courbe remplie d'azote et placée sur le mercure, ou dans un petit tube fermé à un bout et dont on étire l'extrémité restée ouverte, de manière à n'y laisser qu'un très petit orifice, aussitôt après l'introduction des métaux.

Les alliages du potassium s'oxydent rapidement au contact de l'air ; ils décomposent l'eau à la température ordinaire, et le métal uni au potassium se trouve mis à nu ; les acides les détruisent encore plus rapidement que l'eau. La plupart de ces alliages sont solides, grenus et cassants.

Potassium et fer. — Dans la préparation du potassium au moyen du fer et de l'hydrate de potasse, lorsqu'on remplit de tournure de fer la partie antérieure du canon de fusil, le potassium en vapeurs se combine avec le fer ; cet alliage, qui conserve la forme de la tournure de fer, est très flexible, facilement rayé par l'ongle ; il décompose l'eau avec effervescence, le potassium passe à l'état de potasse et le fer reprend ses propriétés ordinaires.

Potassium et zinc. — L'alliage de 1 partie de potassium et de 4 parties de zinc en limaille se forme difficilement par suite de la vaporisation du potassium. Il est cassant, grenu, sensiblement caustique ; sa couleur est celle du zinc pulvérisé ; il se détruit peu à peu à l'air, fait effervescence avec l'eau et les acides. Le potassium est transformé en potasse et le zinc mis en liberté, quand l'acide employé est sans action sur lui.

Potassium et plomb. — L'alliage de 1 partie de potassium et de 4 parties de plomb en limaille fine se forme aussitôt que le plomb est fondu ; il est solide, très fusible et très cassant : sa cassure est à grains très fins. Pulvérisé, il se détruit peu à peu à l'air ; il donne une vive effervescence avec l'eau et les acides. Dans tous les cas, le potassium est transformé en potasse et le plomb reprend sa ductilité ordinaire.

Potassium et bismuth. — L'alliage de 1 partie de potassium et de 4 parties de bismuth en poudre se forme presque aussitôt que le potassium est fondu ; il est solide, très fusible, très cassant ; sa cassure présente de petites facettes, sa couleur tient de celle du bismuth. Quand on en place un fragment sur la langue, la saveur en paraît caustique. Pulvérisé, il se détruit à l'air, il donne une vive effervescence avec l'eau et les acides. Le potassium est transformé en potasse et le bismuth mis à nu.

Potassium et antimoine. — L'alliage de 1 partie de potassium et de 4 parties d'antimoine en poudre se forme avec dégagement de lumière. Il n'est pas très fusible ; il est un peu moins blanc que l'étain, cassant, à grains fins, assez fusible, il se détruit immédiatement à l'air et au contact de l'eau et des acides,

en donnant une vive effervescence. Le potassium est transformé en potasse, et l'antimoine est mis en liberté.

Potassium et étain. — L'alliage de 2 parties de potassium et de 7 parties d'étain en limaille se forme avec un léger dégagement de lumière. Il est un peu moins blanc que l'étain, cassant, à grains fins, assez fusible; il a une saveur caustique. Il se décompose en présence de l'air, de l'eau et des acides; le potassium est transformé en potasse et l'étain mis à nu (Gay-Lussac et Thénard).

Le potassium s'unit en plusieurs proportions au sodium pour former des alliages dont on parlera plus loin (voy. l'article *Sodium*).

Amalgames. — Le potassium forme avec le mercure des amalgames nombreux, dont les uns sont solides et les autres liquides à la température ordinaire.

Gay-Lussac et Thénard ont formé les amalgames suivants :

1° 1 partie de potassium s'amalgame avec 144 parties de mercure. La combinaison se fait avec un grand dégagement de chaleur aussitôt que le potassium est fondu, mais sans dégagement de lumière. Cet amalgame est liquide à la température ordinaire; sa couleur est celle du mercure, il a une saveur caustique et se détruit peu à peu à l'air. Il se décompose en potasse et en mercure au contact de l'eau et des acides.

2° 1 partie de potassium et 72 parties de mercure donnent un amalgame qui se forme avec un grand dégagement de chaleur aussitôt que le potassium est fondu, mais sans dégagement de lumière. Cet amalgame est solide à la température ordinaire et devient liquide à une température plus élevée; il cristallise facilement et jouit des mêmes propriétés que le précédent.

3° 1 partie de potassium et 96 parties de mercure forment avec un grand dégagement de chaleur un amalgame solide à la température ordinaire. Cet amalgame devient liquide à une température plus élevée; il cristallise facilement et jouit des mêmes propriétés que les précédents.

Tous ces amalgames et surtout le premier peuvent s'obtenir à froid, lorsque le potassium n'est pas couvert d'huile ou que sa surface n'est pas oxydée (Gay-Lussac et Thénard).

L'amalgame de potassium transforme les tétra et pentathionates de potasse en hyposulfite. Il se forme un peu de sulfure si l'amalgame est en excès (Lewes).

Le potassium exige une température un peu plus élevée que le sodium pour s'unir au mercure et la combinaison a lieu plus tranquillement.

Le tableau suivant donne la température de fusion de différents amalgames de potassium :

Teneur en potassium.	Fusion.	
2,7 %	75°	
3,0	85 — 95	
4,7	175 — 184	
6,5	198 — 206	
9,8	240 — 245	
18,2	175 — 185	(Merz et Weith.)
24,6	155 — 170	
29,8	147 — 152	

Crookewitt a obtenu l'amalgame solide $Hg^{24}K$ en fondant les deux métaux dans le rapport indiqué, à l'abri de l'air. Le produit est blanc, en gros grains cristallins d'un éclat nacré.

Kraut et Popp ont obtenu le même composé cristallisé, en cubes, en octaèdres et en dodécaèdres, en abandonnant longtemps de l'amalgame de sodium à 3 pour 100 dans une solution de potasse caustique ou de carbonate de potasse.

Signalons enfin l'existence du composé $Hg^{20}K$ (Crookewitt).

Dans ces derniers temps, M. Berthelot a entrepris l'étude thermique des amalgames de potassium. Il a déterminé les chaleurs d'amalgamation de ce métal en décomposant les amalgames par l'eau pure et l'acide chlorhydrique étendu. Les nombres obtenus par les deux méthodes concordent. En retranchant la chaleur de décomposition de l'amalgame par l'eau de celle qui correspond à la décomposition du métal pur, on obtient la chaleur de formation de l'amalgame alcalin.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus. La colonne A indique la chaleur dégagée dans l'attaque d'un poids d'amalgame renfermant 39gr,7 de K par HCl étendu. La colonne Q indique les chaleurs correspondantes dégagées dans la combinaison de l'équivalent de potassium avec le mercure :

AMALGAMES DE POTASSIUM.

	PROPORTION CENTÉSIMALE DU POTASSIUM		RAPPORT ÉQUIVALENT	A		Q		OBSERVATION
I	0,32 0,35	0,335	$Hg^{115}K$	36,8 34,9	35,80	+ 25,7	+ 26,2	Liquide.
II	0,34			34,7		+ 26,8		Liquide.
III	0,65 0,65	0,65	$Hg^{51}K$	31,4 31,2	31,30	+ 30,2		Liquide mélangé de cristaux.
IV	1,34 1,34	1,34	$Hg^{29}K$	27,8 27,8	27,8	+ 33,7		
V	2,00 1,70	1,85	$Hg^{20,3}K$	27,2 27,3	27,25	+ 32		Pâteux.
VI	1,98 2,02	2,00	$Hg^{19,2}K$	27,2 26,2	26,70	+ 34,8		Solide.
VII	3,40		$Hg^{11}K$	31,2 23,4	31,80	+ 29,7		Solide.
VIII	8,000 cuivre.		»	41,3 41,1	41,20	+ 20,3	+ 20,6	Solide.
IX	7,70 8,70	8,02	$Hg^{4,4}K$	40,9 40,5	40,70	+ 20,8		Solide.
X	11,90 11,80	11,85	$Hg^{2,9}K$	46,0 46,4	46,20	+ 15,3		Solide.

On voit que la chaleur de formation de ces amalgames augmente d'abord, passe par un maximum, pour diminuer ensuite. Ces variations sont dues, d'après

M. Berthelot, à la dissolution d'un amalgame défini dans un excès de mercure liquide et à l'existence de plusieurs composés définis.

Le maximum correspond à l'amalgame cristallisé $Hg^{24}K$, dont la formation dégage $+34^{Cal},2$ à partir du mercure liquide. Le mercure étant regardé comme solide, on aurait $+27^{Cal},2$.

Le tableau précédent montre l'existence d'autres amalgames définis et solides. Si, en effet, on compare les valeurs de Q pour les amalgames de VII, VIII, IX, X à celles qu'on obtiendrait en considérant ces composés comme des mélanges de $Hg^{24}K$ avec du potassium solide, on voit que l'addition du métal alcalin à chacun de ces amalgames dégage de la chaleur. De plus, ce dégagement n'est pas proportionnel aux quantités de potassium progressivement ajoutées, ce qui implique l'existence de plusieurs composés définis. Enfin l'addition d'équivalents massifs de mercure au potassium dégage des quantités décroissantes de chaleur, et pour les amalgames les plus riches en mercure cette quantité se rapproche de la chaleur de solidification du mercure, conformément à ce qu'on observe pour la chaleur de formation des hydrates salins les plus avancés à partir des hydrates simples.

M. Berthelot, par une discussion approfondie des quantités de chaleur dégagées par l'addition progressive du potassium à l'amalgame cristallisé $Hg^{24}K$, a été conduit à admettre l'existence de l'amalgame défini $Hg^{8}K(+27^{Cal},1)$ et d'un troisième composé dont la formule est incertaine.

Le déplacement du potassium dans la potasse dissoute par le sodium amalgamé et la formation consécutive de l'amalgame cristallisé $Hg^{24}K$ est conforme au principe du travail maximum. D'après les déterminations de M. Berthelot, la chaleur de formation de $Hg^{24}K$ l'emporte de $+12^{Cal},6$ sur celle de $Hg^{12}Na$, tandis que la chaleur d'oxydation du potassium ne surpasse celle du sodium que de $+4^{Cal},7$. La chaleur d'oxydation du potassium amalgamé se trouve ainsi réduite à +48 calories, tandis que celle de l'amalgame de sodium atteint +56 calories. On voit que « les affinités relatives des deux métaux alcalins libres pour l'oxygène sont interverties dans leurs amalgames ».

HYDRURE DE POTASSIUM, K^2H.

L'absorption de l'hydrogène par le potassium a été constatée pour la première fois par Gay-Lussac et Thénard. Ils ont pu faire absorber au métal 57 fois son volume d'hydrogène et ils ont émis l'hypothèse que si l'on parvenait à le saturer de ce gaz, il en absorberait 62 volumes, nombre qui correspondrait à la formation du composé K^4H.

Ces expériences ont été reprises par MM. Troost et Hautefeuille. Le potassium était placé dans une nacelle de fer au milieu d'un tube, muni d'un robinet à 3 voies, qui permettait de le faire communiquer soit avec une trompe de Sprengel, soit avec une source d'hydrogène pur et sec. L'absorption de l'hydrogène ne commence qu'à 200 degrés; elle est très lente, mais devient beaucoup plus rapide vers 350 ou 400 degrés.

Le potassium hydrogéné ressemble à l'amalgame d'argent ; il est très cassant. Au contact de l'air il s'enflamme immédiatement.

Chauffé au-dessus de 250 degrés dans le vide, il commence à se dissocier ; les tensions de dissociation croissent d'abord lentement avec la température, puis rapidement à partir de 370 degrés :

Températures.	Tensions de dissociation du potassium hydrogéné.
—	—
330°	45mm
340°	58
350°	72
360°	98
370°	122
380°	200
390°	363
400°	548
410°	736
420°	916
430°	1100

C'est à 411 degrés que la tension atteint 760 millimètres, d'où il résulte que le potassium hydrogéné ne se forme à cette température qu'à une pression supérieure à la pression atmosphérique. La température la plus favorable à la préparation est de 300 degrés environ, parce que l'excès de pression du gaz hydrogène sur la tension de dissociation est considérable et que le potassium n'est pas volatil à cette température.

Le potassium hydrogéné se comporte comme l'hydrure de palladium ; il peut, comme celui-ci, dissoudre de l'hydrogène, mais en quantité moins considérable. A 300 degrés et sous la pression de 760 millimètres, il n'absorbe que 40 volumes d'hydrogène. L'amalgame ainsi saturé donne des tensions supérieures à celles du tableau précédent et variables avec l'état de saturation de l'alliage. En extrayant du gaz, à l'aide de la trompe Sprengel jusqu'à ce que la pression de l'hydrogène devienne égale à la tension de dissociation normale, on peut obtenir à coup sûr un alliage de composition définie. MM. Troost et Hautefeuille ont pu constater que dans le potassium hydrogéné, préalablement débarrassé du gaz dissous, un volume de potassium est combiné à 126 volumes d'hydrogène, ce qui conduit à la formule K^2H, qui exige $124^{vol},6$. Le léger excès de gaz trouvé tient à ce que le potassium employé renferme 3,4 pour 100 de sodium.

COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le potassium forme avec l'oxygène les composés suivants :

Le sous-oxyde	K^2O
Le protoxyde	KO
Le bioxyde	KO^2
Le peroxyde	KO^3 ou KO^4

SOUS-OXYDE DE POTASSIUM, K^2O.

Ce composé a été décrit par Gay-Lussac et Thénard. Il se forme quand on expose à l'air humide, dans un flacon fermé par un bouchon de liège, des plaques de potassium présentant une grande surface, ou bien encore quand on chauffe le potassium dans une atmosphère limitée ne renfermant pas assez d'oxygène pour tout transformer en potasse. On peut l'obtenir en chauffant à 300 degrés un mélange de potassium et de potasse. Enfin, le potassium chauffé dans des tubes de verre attaque celui-ci en mettant en liberté la silice et la potasse, qui, réagissant à leur tour sur l'excès de potassium, donnent du sous-oxyde de potassium, mêlé à du silicium.

Le sous-oxyde de potassium est compact, d'un gris bleuâtre. Il décompose l'eau à la température ordinaire avec mise en liberté d'hydrogène sans qu'il y ait inflammation du gaz combustible :

$$K^2O + HO = 2KO + H.$$

En présence de l'air, ou mieux, dans une atmosphère d'oxygène, il s'enflamme à la température de 25 à 30 degrés, en donnant un mélange de potasse et de peroxyde de potassium. Chauffé au rouge blanc, dans le vide, au sein d'une nacelle de fer et de platine, il se décompose en potassium qui se volatilise, et en potasse.

D'après un travail récent de S. Lupton, l'oxyde qui se formerait par l'action de l'air sur le potassium à la température de 65 degrés aurait une composition exprimée par l'une des formules K^4O^5 ou K^4O^6. Le potassium, chauffé dans un courant d'acide azoteux, donnerait naissance à l'oxyde K^3O^4 ou $K^2O^2KO^2$. Le produit obtenu par l'action de l'air n'est d'ailleurs pas homogène ; on y distingue des grumeaux jaunes de KO^2, mêlés à des grumeaux bleus de K^4O^5 ou de K^2O^3, formés d'une combinaison de protoxyde et de bioxyde. Il semble donc résulter de ces recherches nouvelles que le sous-oxyde K^2O n'est pas un composé défini.

PROTOXYDE DE POTASSIUM, KO.

Le protoxyde de potassium anhydre est d'un blanc grisâtre, d'une densité de 2,656 (Karsten). Il fond au rouge en un liquide huileux, clair comme de l'eau, se volatilisant en donnant des vapeurs blanches à une température très élevée. Après refroidissement, il forme une masse dure à cassure conchoïdale.

Le protoxyde anhydre est extrêmement avide d'eau ; il s'y combine avec un dégagement de chaleur considérable en se transformant en hydrate KO,HO.

Chauffé dans l'oxygène, il se transforme en peroxyde.

D'après Dumas, il est décomposé par le phosphore, le soufre, le chlore et l'iode, mais l'hydrogène et l'azote sont sans action sur lui. Cette assertion est

contredite par Beketoff, qui est parvenu à réduire le protoxyde à l'état métallique en le chauffant dans une cloche courbe en présence d'hydrogène.

Préparation. — On l'obtient :

1° En calcinant 1 équivalent de métal avec 1 équivalent d'hydrate de potasse ; il y a dégagement d'hydrogène :

$$KO,HO + K = 2KO + H.$$

On peut d'ailleurs employer un excès de potassium et le chasser par volatilisation (Davy) ;

2° En faisant réagir 1 équivalent d'eau sur 2 équivalents de potassium (Davy) ;

3° En soumettant le peroxyde à une forte chaleur ;

4° En chauffant l'azotate de potasse à une température élevée ;

5° En plaçant des lames minces de potassium dans un appareil contenant de l'air sec à la température ordinaire, et renouvelant l'oxygène à mesure qu'il est absorbé. Quand le potassium est saturé, on introduit les lames dans une capsule de platine qu'on chauffe au rouge dans un courant d'azote pour chasser le potassium non oxydé.

On peut encore faire passer un courant d'air sec et privé d'acide carbonique sur le potassium maintenu en fusion.

6° D'après Beketoff, on obtient facilement le protoxyde anhydre en chauffant le peroxyde de potassium, au creuset d'argent, avec du potassium et de l'argent métallique. La présence du potassium est indispensable ; avec l'argent seul on n'obtient qu'une masse noire, formée de KAgO, se dissolvant sans effervescence dans l'acide sulfurique.

POTASSE CAUSTIQUE, KO,HO.

Propriétés physiques. — La potasse caustique est le plus important de tous les hydrates d'oxyde de potassium. On connaît encore l'hydrate secondaire critallisé $KHO^2 + 2H^2O^2$, et l'étude thermique des dissolutions alcalines conduit à admettre l'existense de l'hydrate $KHO^2 + H^2O^2$. Nous reviendrons tout à l'heure sur ces divers composés.

La potasse pure est solide, d'un blanc laiteux, translucide quand elle est en lames minces, présentant une cassure fibreuse, mais sous forme cristalline déterminée. Elle est grasse au toucher, et ce phénomène est dû à une désorganisation rapide de la peau.

Sa densité est égale à 2,1 (Dalton) ou à 2,044 (Filhol). Elle est fusible au-dessous du rouge et se volatilise à partir du rouge sombre en donnant des vapeurs blanches d'hydrate. En aucun cas, l'action de la chaleur ne peut en séparer l'eau de combinaison.

Soumise à l'action d'un courant d'induction dans le vide, la potasse montre une faible fluorescence bleue. Quand on fait passer dans de la potasse main-

tenue en fusion, le courant d'une batterie de six couples Bunsen, on voit le pôle négatif s'éclairer d'une vive lueur, due sans doute à la combustion du potassium; si l'électrode positive est formée de platine, d'argent ou de cuivre, le métal se dissout et reparaît à l'autre pôle. Il se produit, en outre, d'après Brester, un certain nombre de phénomènes secondaires.

La potasse, abandonnée au contact de l'air, en attire l'humidité et l'acide carbonique, et tombe rapidement en déliquescence. Elle se dissout dans la moitié de son poids d'eau et la quantité de chaleur dégagée est telle que la température de la dissolution peut s'élever jusqu'à 100 degrés. Comme il se produit toujours un peu de peroxyde de potassium pendant la préparation de la potasse et que ce peroxyde est décomposé par l'eau, il en résulte que la dissolution de la potasse dans l'eau est toujours accompagnée d'une légère effervescence due au dégagement de fines bulles d'oxygène.

Ces préliminaires posés, nous allons donner quelques tableaux contenant des données numériques relatives aux proportions d'oxyde anhydre ou monohydraté des solutions de potasse cautique avec les densités et les points d'ébullition correspondants.

Le tableau suivant est dû à Dalton :

DALTON.			DALTON.		
DENSITÉS.	KO EN CENTIÈMES.	POINTS D'ÉBULLITION.	DENSITÉS.	KO EN CENTIÈMES.	POINTS D'ÉBULLITION.
		degrés.			degrés.
1,47	39,9	129,5	1,28	23,4	106,6
1,44	36,8	123,9	1,23	19,5	104,4
1,42	34,4	118,3	1,19	16,2	103,3
1,39	32,4	115,5	1,15	13,0	101,7
1,36	29,4	112,2	1,11	9,5	101,1
1,33	26,3	109,4	1,06	4,7	100,5

Tunnermann, Schiff et Gerlach ont établi la table suivante :

CONTENANCE POUR 100 PARTIES DE LA LIQUEUR.	DENSITÉS		CONTENANCE POUR 100 PARTIES DE LA LIQUEUR.	DENSITÉS	
	EN KO.	EN KHO^2.		EN KO.	EN KHO^2.
1	1,010	1,009	31	1,370	1,300
2	1,020	1,017	32	1,385	1,311
3	1,030	1,025	33	1,403	1,319
4	1,039	1,033	34	1,418	1,321
5	1,048	1,041	35	1,431	1,324
6	1,058	1,049	36	1,455	1,331
7	1,068	1,058	37	1,460	1,349
8	1,078	1,065	38	1,475	1,361
9	1,089	1,074	39	1,490	1,374
10	1,099	1,083	40	1,504	1,387
11	1,110	1,092	41	1,522	1,400
12	1,121	1,110	42	1,539	1,411
13	1,132	1,111	43	1,564	1,425
14	1,143	1,119	44	1,570	1,438
15	1,154	1,128	45	1,584	1,450
16	1,166	1,137	46	1,600	1,462
17	1,178	1,146	47	1,615	1,472
18	1,190	1,155	48	1,630	1,488
19	1,202	1,166	49	1,645	1,527
20	1,215	1,177	50	1,660	1,539
21	1,230	1,188	51	1,676	1,552
22	1,242	1,198	52	1,690	1,565
23	1,256	1,209	53	1,705	1,578
24	1,270	1,220	54	1,720	1,590
25	1,285	1,230	55	1,734	1,604
26	1,300	1,241	56	1,746	1,619
27	1,312	1,252	57	1,762	1,630
28	1,326	1,264	58	1,780	1,641
29	1,340	1,278	59	1,795	1,655
30	1,350	1,288	60	1,810	1,667

On doit à Schiff et à Tünnermann la table suivante, qui donne les densités de différentes solutions de potasse à 15 degrés.

KO EN CENTIÈMES.	KO,HO EN CENTIÈMES.	DENSITÉS.	OBSERVATEURS.
5,062	5,958	1,0478	Tünnermann.
10,750	17,804	1,1059	Id.
15,377	18,195	1,1568	Id.
19,803	23,586	1,2122	Id.
23,711	28,304	1,2648	Id
28,290	33,695	1,3300	Id.
8,306	10	1,075	Schiff.
16,792	20	1,175	Id.
25,188	30	1,288	Id.
33,584	40	1,411	Id.
41,980	50	1,530	Id.
50,326	60	1,667	Id.
58,772	70	1,790	Id.

M. Hummerl a donné le tableau suivant des chaleurs spécifiques des différentes solutions de potasse :

KO CONTENU DANS 100 GRAMMES DE DISSOLUTION.	ÉQUIVALENTS H^2O^2 POUR 1 ÉQ. KHO^2.	ÉQUIVALENTS $KHO^2 + nH^2O^2$	CHALEUR SPÉCIFIQUE.	C CHALEUR MOLÉCULAIRE.	C' CHALEUR MOLÉCULAIRE DE L'EAU.	DIFFÉRENCE C — C'.
32,72	4,86	143,5	0,697	100,0	87,5	+ 12,5
25,48	7,13	184,3	0,737	135,8	128,3	+ 7,5
17,60	11,72	267,0	0,780	210,2	211,0	— 0,8
14,98	14,35	314,3	0,807	253,6	258,5	— 4,9
11,18	20,28	421,0	0,845	355,7	365,0	— 9,3
9,85	23,40	477,2	0,859	409,9	421,2	— 11,3
7,78	30,44	603,9	0,833	533,3	548,0	— 14,7
6,28	38,48	742,6	0,900	673,8	692,6	— 18,8

D'après M. Berthelot :

$KHO^2 + 200H^2O^2$ dégage $+ 12^{Cal},46$ à 11 degrés.
$KHO^2,H^2O^2 + 200H^2O^2$ — $+ 3^{Cal},60$ —
$KHO^2,2H^2O^2 + 200H^2O^2$ — $- 0^{Cal},03$ —

Il résulte des nombreuses expériences exécutées par l'éminent chimiste que :

$(KHO^2 + 3H^2O^2) + H^2O^2$ dégage $+ 0^c,90$ pour H^2O^2
$(KHO^2 + 4H^2O^2) + H^2O^2$ — $+ 0,42$ — H^2O^2
$(KHO^2 + 5H^2O^2) + 2H^2O^2$ — $+ 0,42$ soit $+ 0^c,21$ pour H^2O^2
$(KHO^2 + 7H^2O^2) + 4H^2O^2$ — $+ 0,44$ — $+ 0,11$ —
$(KHO^2 + 11H^2O^2) + 4H^2O^2$ — $+ 0,20$ — $+ 0,05$
$(KHO^2 + 15H^2O^2) + 17H^2O^2$ — $+ 0,045$ — $+ 0,003$
$(KHO^2 + 32H^2O^2) + 14H^2O^2$ — $+ 0,015$ — $+ 0,001$
$(KHO^2 + 46H^2O^2) + 9H^2O^2$ — $+ 0,000$
$(KHO^2 + 55H^2O^2) + 150H^2O^2$ — $- 0,026$

On doit encore à M. Berthelot le tableau suivant :

DILUTION DES SOLUTIONS DE POTASSE VERS 15 DEGRÉS.

COMPOSITION DU LIQUIDE EMPLOYÉ.	POIDS DE LA POTASSE KHO^2 DANS 1 KIL.	DENSITÉ.	ÉQUIVALENT D'EAU ADDITIONNÉ (dissolvant)	CHALEUR DÉGAGÉE	
				TROUVÉE.	CALCUL POUR 200 H^2O^2.
	gr.			Cal.	Cal.
KHO^2 + 3,06 H^2O^2 (saturée)..	503	1,532 vers 16°	+ 41 H^2O^2	+ 2,41	+ 2,38
+ 3,28	488	1,512 à 12	+ 42,5	+ 2,14	+ 2,11
+ 3,52	470	1,499 à 13	+ 44,3	+ 1,98	+ 1,95
+ 4,11	431	1,452 à 12,5	+ 50	+ 1,44	+ 1,41
+ 5,20	379	1,392 à 12,5	+ 60	+ 0,98	+ 0,95
+ 7,02	307,05	1,307 à 14,5	+ 39	+ 0,60	+ 0.57
+ 11,00	221	1,215 à 15	+ 60	+ 0,16	+ 0,13
+ 15,3	169	1,167 à 10	+ 79	+ 0,045	+ 0,06
+ 15,3	»	»	+ 17	— 0,035	— 0,06
+ 32,3	»	»	+ 21	— 0,035	— 0,06
+ 46	»	1,062	+ 46	— 0,03	— 0,03
+ 48	»	»	+ 48	— 0,035	— 0,03
+ 54	»	1,053	+ 54	— 0,028	— 0,03
+ 64,6	»	1,044	+ 65	— 0,024	— 0,025
+ 55,3 (1 éq. = 1 lit.)..	»	1,052 à 11,5	+ 56	— 0,026	— 0,025
+ 111 (1 éq. = 2 lit.)..	»	1,026	+ 110	— 0,00	— 0,000

La potasse est presque aussi soluble dans l'alcool que dans l'eau.

La potasse caustique forme avec l'eau un second hydrate cristallisé $KHO^2,2H^2O^2$. Walther l'a obtenu en dissolvant la potasse pure dans une très petite quantité d'eau chaude et abandonnant la liqueur au refroidissement en vase clos. Ce sont des rhomboèdres aigus dont les arêtes sont d'ordinaire remplacées par des faces.

Cet hydrate ne produit pas de dégagement de chaleur par sa dissolution. Mêlé à la neige, il forme un mélange réfrigérant. La solution de cet hydrate dans une lessive de potasse presque saturée absorbe $-2^{Cal},40$ environ (Berthelot).

Rüdorff a trouvé que la dissolution de 1 gramme de l'hydrate $KHO^2,2H^2O^2$ dans 100 grammes d'eau abaisse le point de congélation de 0°,394. En admettant que cet hydrate existe réellement dans les dissolutions, les résultats trouvés montrent que l'abaissement du point de congélation est proportionnel au poids de matière dissoute.

Les expériences de Wüllner sur les tensions de vapeur des dissolutions salines conduisent aux mêmes conclusions. Ce savant a montré, en effet, que la diminution de la tension émise par une dissolution saline est proportionnelle à la quantité de sel anhydre dissous. Mais il n'en est plus de même pour les dissolutions de potasse : la diminution de tension n'est pas proportionnelle au poids d'hydrate fondu qu'elles renferment. Mais cette proportionnalité apparaît

si l'on suppose que la potasse dissoute est combinée avec quatre équivalents d'eau.

L'ensemble de ces résultats conduit à admettre dans les liqueurs l'existence de l'hydrate $KHO^2 + 2H^2O^2$. L'étude thermique des dissolutions indique, d'après M. Berthelot, l'existence de plusieurs hydrates successifs. Le premier $KHO^2 + H^2O^2$ dégage $+ 7,5$ depuis la potasse et l'eau solide; la formation de l'hydrate $KHO^2 + 2H^2O^2$ correspond à un dégagement de $+ 9,6$.

L'existence de ces hydrates dans les dissolutions est encore démontrée par les phénomènes de précipitation d'une solution saturée de chlorure de potassium par les lessives alcalines concentrées ; la composition limite de la solution de potasse capable de produire ce phénomène correspond à $KHO^2 + 6H^2O^2$.

Enfin, on peut invoquer à l'appui de cette interprétation le phénomène du *renversement des réactions*. L'oxyde d'argent, au contact d'une dissolution étendue de chlorure de potassium, donne du chlorure d'argent; si, au contraire, on chauffe le chlorure d'argent avec une solution très concentrée de potasse, il se transforme en oxyde (Gregory). Ce renversement est dû, d'après M. Berthelot, à l'excès d'énergie que le corps anhydre possède par rapport à son hydrate. La transformation de l'oxyde d'argent en chlorure dégage, en effet, $+ 6^{Cal},3$, et la dilution des solutions de potasse n'en dégage que $+ 2,4$. On est donc conduit à admettre que les liqueurs contiennent un hydrate moins avancé que celui qui correspondrait à la combinaison totale de l'alcali et de l'eau en présence. Le changement de KHO^2 en $KHO^2 + 2H^2O^2$ dégage $+ 9^{Cal},6$; l'hydratation de KHO^2 peut donc fournir l'énergie nécessaire à l'accomplissement du phénomène. Les liqueurs renfermant $KHO^2 + H^2O^2$ marquent la limite d'équilibre qui sépare les deux réactions inverses.

L'existence de l'hydrate solide $KHO,2H^2O^2$ explique pourquoi la potasse du commerce renferme parfois jusqu'à 50 pour 100 d'eau. Pour déterminer la proportion d'eau en plus du dernier équivalent que renferme une potasse, il suffit de la chauffer au creuset d'argent jusqu'à fusion tranquille. Quant au dernier équivalent d'eau qu'on ne peut séparer par l'action de la chaleur, on parvient à l'éliminer en chauffant la potasse en présence d'acides anhydres capables de former avec la potasse des sels fixes et anhydres (acides borique, silicique, carbonique).

Thermochimie. — Voici, d'après M. Thomsen, la chaleur de formation de la potasse depuis les éléments :

$(K + O + HO)$	à l'état solide dégage	$+ 69^c,8$
	à l'état dissous —	$+ 82,3$
$(K + H + O^2)$	à l'état solide —	$+ 104,3$
	à l'état dissous —	$+ 116,8$

(Thomsen.)

M. Berthelot a donné le tableau suivant, relatif à la chaleur de formation des hydrates secondaires de potasse vers 15 degrés:

COMPOSANTS.	COMPOSÉS.	ÉQUIVALENTS.	CHALEUR DÉGAGÉE.	
			EAU LIQUIDE.	EAU SOLIDE.
			Cal.	Cal.
$KHO^2 + H^2O^2$	KHO^2,H^2O^2 solide.	74,1	+ 8,9	+ 7,5
$KHO^2 + 2H^2O^2$	KHO^2,H^2O^2 solide.	92,1	+ 12,5	+ 9,6
$KHO^2 + nH^2O^2$	KHO^2,nH^2O^2 sol.	$56,1 + 18n$	+ 12,5	{ + 12,5 / − 1,41n

n est pris très grand; on envisage ici les dissolutions très diluées.

Propriétés chimiques. — La potasse, maintenue en fusion dans un creuset d'argent, absorbe de l'oxygène en se transformant partiellement en peroxyde de potassium.

La potasse caustique n'absorbe pas le gaz ammoniac, mais les hydrates plus avancés en absorbent même à l'état solide. Une solution assez concentrée de potasse caustique en absorbe seize fois son volume à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^m,750$. C'est le phénomène contraire qu'on observe avec les solutions diluées contenant plus de 15 équivalents d'eau pour 1 de potasse; elles absorbent moins de gaz que l'eau pure. La diminution de l'absorption du gaz ammoniac devient alors proportionnelle à la quantité de potasse anhydre en dissolution. M. Raoult a étudié comparativement les quantités de gaz ammoniac absorbées par des volumes égaux d'eau pure et de lessives alcalines de concentrations différentes, sous la pression de $0^m,760$ et à des températures variables. Il a trouvé :

	0°	8°	15°	24°
100 cent. cub. eau pure absorbent.	90gr,0	72gr,5	59gr,75	49gr,50
— contenant 11,25 KO .	72gr,00	57gr,00	46gr,00	37gr,25
— — 25,29 KO..	49gr,50	37gr,50	28gr,50	21gr,75

Le soufre chauffé avec une lessive de potasse caustique donne une liqueur colorée en rouge brun, renfermant un polysulfure et un hyposulfite :

$$3(KO,HO) + 12S = 2KS^5 + KO,S^2O^2 + 3HO.$$

On obtient les mêmes produits en chauffant la potasse sèche avec le soufre à une température ne dépassant pas 200 degrés :

$$3KO + 12S = 2KS^5 + KO,S^2O^2.$$

Au rouge, le pentasulfure obtenu est mélangé à du sulfate :

$$4KO + 16S = 2KO,SO^3 + 3KS^5.$$

Le sélénium au contact d'une lessive bouillante de potasse se transforme en séléniure alcalin. Fondu avec la potasse caustique, il donne un mélange de séléniure et de sélénite.

Une lessive de potasse, suffisamment concentrée pour cristalliser par refroidissement, se colore en rouge quand on la fait bouillir avec du tellure; cette coloration disparaît par la dilution ou le refroidissement de la liqueur.

L'action du chlore sur les lessives de potasse donne naissance à de l'hypochlorite ou à du chlorate, suivant qu'on opère à froid et en liqueur diluée, ou à chaud avec une lessive concentrée. La première réaction

$$Cl^2 \textit{ gaz} + 2KO \textit{ étendue} \text{ dégage } + 25^{Cal},41.$$

Le changement de l'hypochlorite en chlorate

$$3(ClO,KO) \textit{ dissous} = ClO^5,KO \textit{ dissous} + 2KCl \text{ dégage } + 18^{Cal},0.$$

Le brome, dans les mêmes conditions, donne un bromure et un hypobromite, ou un bromure et un bromate quand on opère avec une lessive concentrée. La formation de l'hypobromite dégage plus de chaleur que celle du bromate; mais la transformation finale du système initial en bromure et oxygène correspond au maximum thermique. C'est ce qui explique pourquoi on observe un dégagement d'oxygène quand on verse du brome dans une solution concentrée de potasse (Berthelot).

L'iode introduit dans une lessive étendue de potasse produit d'abord une absorption de chaleur de $-2^{Cal},5$, qui correspond probablement à la formation d'un hypoiodite. La température remonte bientôt par suite de la formation d'un iodate qui correspond au maximum thermique. Aussi ne pourrait-on obtenir un dégagement d'oxygène qu'à l'aide d'une énergie étrangère (Berthelot).

En chauffant vers 50 ou 60 degrés une lessive de potasse avec du phosphore, on observe un dégagement d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, en même temps qu'il se forme un hypophosphite :

$$3KO,HO + 4P + 3HO = PH^3 + 3(PO,2HO,KO).$$

Il se produit simultanément un peu de phosphate, par suite d'une réaction secondaire de l'alcali sur l'hypophosphite d'abord formé :

$$PO,2HO,KO + 2KO + 2HO = PO^5,3KO + 4H.$$

L'hydrogène dégagé se mêle à l'hydrogène phosphoré et sa proportion dépasse souvent 60 pour 100 du mélange gazeux.

Quand, dans cette réaction, on remplace la potasse aqueuse par la potasse alcoolique, l'hydrogène phosphoré obtenu est non inflammable.

Projeté dans une lessive très concentrée et bouillante de potasse, l'arsenic donne un dégagement d'hydrogène en même temps qu'il se forme un arsénite. Fondu avec la potasse sèche, l'arsenic donne un mélange noir formé d'arséniite et

d'arséniure; il se dégage un peu d'hydrogène au début de la réaction. D'après Gay-Lussac, l'absence d'hydrogène arsénié est due au peu de stabilité de ce gaz que la température élevée de l'opération détruit complètement. La masse refroidie, humectée avec de l'eau, se délite et dégage bientôt de l'hydrogène arsénié. Quand le dégagement gazeux a cessé, elle renferme un mélange d'arséniate de potasse, de potasse caustique et d'arsenic métallique (Gehlen).

Le charbon, mélangé intimement à la potasse, la décompose au rouge blanc avec dégagement d'oxyde de carbone, d'hydrogène et de potassium en vapeurs. D'après Bussy, il se forme en même temps un carbure d'hydrogène et du carbonate de potasse. Deville admettait que la décomposition de la potasse est due à une véritable dissociation et que le carbone n'interviendrait que pour fixer l'oxygène mis en liberté. Les travaux récents de Beketoff tendent à prouver que la décomposition de la potasse anhydre par l'oxyde de carbone

$$2KO + CO = KCO^3 + K$$

est un phénomène exothermique (voy. p. 17).

Le silicium chauffé avec une lessive concentrée de potasse caustique se transforme en silicate de potasse avec dégagement d'hydrogène.

La potasse est une base puissante. Elle se combine aux acides forts en donnant des sels neutres aux réactifs colorés. La prépondérance thermique des sels de potasse explique pourquoi la potasse déplace tous les oxydes de leurs combinaisons avec les acides. Quelques-uns de ces oxydes sont solubles dans un excès de potasse : tels sont l'oxyde de plomb, l'oxyde de zinc, l'oxyde de chrome et l'alumine.

La potasse absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air. Elle corrode le verre par suite de son affinité pour la silice et l'alumine.

Chauffée avec un grand nombre de métaux, elle leur cède son oxygène et le potassium devient libre. C'est sur une réaction de ce genre que repose le procédé de préparation du potassium dû à Thénard et à Gay-Lussac. Quelquefois l'oxyde métallique jouit de procédés acides ; il s'unit alors à la potasse, tandis que l'hydrogène de l'équivalent d'eau chimiquement combiné se dégage :

$$Zn + KO,HO = ZnO,KO + H.$$

C'est sans doute à une action de cet ordre qu'il faut attribuer la corrosion rapide du platine par la potasse.

Ajoutons enfin que la potasse peut déplacer les acides d'un certain nombre de sels insolubles, tels que les silicates, les phosphates, les sulfates alcalino-terreux, le fer chromé, etc. Aussi l'emploie-t-on en analyse pour désagréger un certain nombre de minéraux qui résistent à l'action des acides.

La potasse est un des réactifs généraux les plus employés en chimie organique.

Signalons d'abord son action comme agent d'hydratation. Grâce à la chaleur

considérable dégagée dans son union avec les acides, elle fournit l'énergie nécessaire à l'accomplissement de certaines réactions qui ne s'effectueraient que lentement en présence de l'eau. Telle est la saponification des éthers, toujours incomplète, même au bout de plusieurs mois, quand on fait réagir l'eau à la température ordinaire, plus rapide en vase clos à une température de 200 degrés, mais toujours limitée par l'action inverse de l'alcool et de l'acide régénérés. On peut citer comme type de cette réaction la fabrication des savons mous par l'action de la potasse sur les huiles et les graisses, véritables éthers neutres de glycérine. L'équation suivante représente la décomposition de la stéarine :

$$3(C^{36}H^{35}O^2)C^6H^5O^6 + 3\,KHO^2 = 3(C^{36}H^{35}KO^4) + C^6H^8O^6.$$

L'action de la potasse sur les amides n'est pas moins caractéristique ; au lieu de régénérer le sel ammoniacal, comme l'eau pure et l'ammoniaque, elle forme un sel alcalin et de l'ammoniaque libre. Soit par exemple l'acétamide, on a :

$$C^4H^5AzO^2 + KHO^2 = C^4H^3KO^4 + AzH^3.$$

Les *nitriles* proprement dits se comportent de la même façon. Ainsi l'acétonitrile donne :

$$C^2H^3C^2Az + KHO^2 + H^2O^2 = C^4H^3KO^4 + AzH^3.$$

Quant aux *isonitriles* ou carbylamines, ces composés, soumis à une hydratation ménagée, donnent d'abord une amine formique, puis un formiate d'amine (Gautier).

Chauffée avec un grand nombre de dérivés chlorés des carbures, la potasse donne lieu à des réactions intéressantes :

Le protochlorure et le perchlorure d'acétylène fournissent de l'acide acétique :

$$C^4H^2Cl^2 + 3(KO,HO) = C^4H^3KO^4 + 2\,KCl + H^2O^2.$$

Le chlorure d'éthylène perchloré se transforme en acide oxalique :

$$C^4Cl^6 + 8(KO,HO) = C^4O^6,2\,KO + 6\,KCl + 4\,H^2O^2,$$

Le chlorure et le bromure d'éthylène perdent une molécule d'hydracide et retournent au type du carbure incomplet primitif monosubstitué :

$$C^4H^4Br^2 + KO,HO = C^4H^3Br + KBr + H^2O^2.$$

La potasse peut également former des produits d'addition en se combinant intégralement avec certains composés dont elle modifie profondément le type. Rappelons d'abord la synthèse directe de l'acide formique depuis l'oxyde de carbone et la potasse :

$$2\,CO + KO,HO = C^2HKO^4 \text{ (Berthelot.)}$$

et la transformation du camphre en acide campholique :

$$C^{20}H^{16}O^2 + KHO^2 = C^{20}H^{17}KO^4.$$

C'est le passage d'un aldéhyde à l'acide isologue.

La réaction suivante, spéciale aux aldéhydes aromatiques, montre la transformation de ces composés en l'alcool et l'acide correspondants, sous l'action de la potasse alcoolique (Cannizzaro) :

$$2C^{14}H^6O^2 + KHO^2 = C^{14}H^8O^2 + C^{14}H^5KO^4.$$

La potasse fondante se comporte comme un agent d'oxydation, en présence des aldéhydes et des alcools. On peut ainsi réaliser le passage de ces fonctions à l'acide correspondant. C'est ainsi que les vapeurs d'alcool dirigées sur la potasse fondue donnent de l'acétate de potasse.

La synthèse des phénols repose sur une réaction du même ordre. Le carbure fondamental est préalablement combiné à l'acide sulfurique, et le dérivé sulfoconjugué est ensuite fondu avec l'hydrate de potasse à une température comprise entre 250 et 300 degrés :

$$2(C^{12}H^5KS^2O^6) + 4(KO,HO) = 2C^{12}H^5KO^2 + S^2O^6,2KO + S^2O^4,2KO + H^2O^2 + H^2.$$

Les sels alcalins des acides gras chauffés avec la potasse sèche se transforforment en carbonates; il se dégage en même temps un hydrocarbure saturé appartenant au terme inférieur de la série homologue. Avec l'acétate de soude, on obtient ainsi le formène :

$$C^4H^3KO^4 + KHO^2 = C^2H^4 + C^2K^2O^6.$$

Les sels de la série acrylique se dédoublent sous l'action de la potasse fondante en deux acides de la série grasse avec dégagement d'hydrogène. Dans ces conditions, l'acide oléique se change en acides margarique et acétique :

$$C^{36}H^{34}O^4 + 2KHO^2 = C^{32}H^{31}KO^4 + C^4H^3KO^4 + H^2.$$

La potasse fait subir des modifications profondes aux hydrates de carbone, aux glucoses, aux saccharoses. Les glucoses sont rapidement décomposées à l'ébullition; la liqueur prend une teinte brune très foncée due à la formation d'acides humiques. La saccharose ne paraît pas sensiblement altérée par la potasse aqueuse, mais la potasse fondante la transforme successivement en acides acétique, propionique, oxalique et carbonique.

L'amidon, chauffé avec une dissolution bouillante de potasse, se convertit d'abord en amidon soluble puis en dextrine. Dans les mêmes conditions, la cellulose se gonfle et se colore en brun; fondue au creuset d'argent avec la potasse, elle donne de l'acide oxalique.

Préparation. — La méthode généralement employée consiste à décomposer les dissolutions de carbonate de potasse par la chaux ; il se forme ainsi du carbonate de chaux insoluble et de l'hydrate de potasse dissous.

Il faut que la dissolution de carbonate de potasse soit assez étendue. D'après Liebig, 7 parties d'eau suffisent pour une partie de sel potassique. Mitscherlich affirme, au contraire, qu'il faut employer jusqu'à 50 parties d'eau pour que la réaction soit complète.

Les considérations développées plus haut au sujet des hydrates définis que contiennent les liqueurs alcalines expliquent la nécessité de cette dilution. Les dissolutions concentrées contiennent, en effet, des hydrates partiellement dissociés, en eau et en potasse caustique. Or le changement du composé KHO^2 en $KHO^2 + 2H^2O^2$ dégage $+ 9^{Cal},6$. L'hydratation du composé KHO^2 peut donc fournir un supplément d'énergie capable de modifier le sens des réactions. On comprend ainsi comment les lessives concentrées de potasse transforment le carbonate de chaux en chaux hydratée. Les liqueurs dont la composition correspond à l'hydrate $KHO^2 + 2H^2O^2$ marquent la limite d'équilibre qui sépare les deux réactions inverses.

A l'appui de cette interprétation, M. Berthelot a montré que la réaction de la potasse sur le carbonate de chaux, rapportée aux hydrates alcalins solides et aux sels anhydres est exothermique :

$$CO^3Ca + KHO^2 = CO^3K + CaHO^2 \text{ dégage } + 8^{Cal},0.$$

La réaction inverse, rapportée aux hydrates alcalins dissous et aux sels anhydres, est conforme au principe du travail maximum :

$$CO^3K \text{ anhydre} + CaHO^2 \text{ dissous} = CO^3Ca + KHO^2 \text{ étendue, dégage } + 3^{Cal},0.$$

Voici comment on opère la décomposition du carbonate de potasse. On dissout une partie du sel dans 10 à 12 parties d'eau, et on porte la liqueur à l'ébullition dans une chaudière en fonte. On y introduit alors un lait de chaux, par petites portions, de manière à ne pas interrompre l'ébullition qu'on maintient jusqu'à ce qu'un petit échantillon de la liqueur filtrée ne fasse plus d'effervescence avec les acides. A ce moment, on éteint le feu, on couvre la chaudière pour empêcher l'accès de l'air et on abandonne le liquide au repos pendant quelques heures. On décante ensuite la liqueur éclaircie dans une bassine de cuivre ou d'argent, on y ajoute l'eau de lavage du dépôt calcaire, et l'on évapore rapidement la liqueur; le dégagement tumultueux de la vapeur empêche le contact de l'air avec la liqueur et la carbonatation de la lessive caustique (Mohr).

Vers la fin de l'opération on porte la lessive au rouge sombre pour chasser les dernières traces d'eau. A cette température, la potasse fondue ressemble à un liquide huileux, à la surface duquel flotte une écume blanchâtre de carbonate de soude qu'on peut enlever facilement avec une spatule. L'hydrate fondu est alors coulé sur une plaque de cuivre ou dans une lingotière selon qu'on veut l'obtenir en plaques ou bien en baguettes. Dès que la potasse est solidifiée,

on se hâte de l'enfermer dans des flacons bouchés à l'émeri pour la soustraire à l'humidité de l'air.

Ainsi préparé, l'hydrate KHO^2 a reçu le nom de *potasse à la chaux*. En employant de la chaux et du carbonate de potasse purs, ce produit ne peut renfermer comme impuretés qu'un peu de carbonate de potasse formé pendant l'évaporation. Mais les matières premières employées dans l'industrie étant impures, elles ne peuvent fournir qu'un produit souillé des impuretés qu'elles renferment elles-mêmes (chlorures, sulfates, carbonates, silice et alumine).

Pour purifier la potasse à la chaux, on la traite par l'alcool, qui ne dissout que l'hydrate. On abandonne la potasse concassée dans un flacon avec de l'alcool à 95 degrés. On chauffe légèrement au bain-marie pour mieux dissoudre l'alcali et l'on abandonne la liqueur au repos (Crell). Le chlorure de potassium, le sulfate de potasse restent au fond du flacon ; ils baignent dans une solution aqueuse de carbonate de potasse. La dissolution alcoolique de potasse qui surnage est décantée dans une cornue à l'aide d'un siphon ; on en chasse les deux tiers de l'alcool par distillation au bain-marie, puis on continue l'évaporation dans une capsule d'argent.

La liqueur se colore d'abord en brun par suite d'une oxydation partielle de l'alcool sous l'action combinée de l'air et de la potasse. Au moment de la fusion ignée de l'hydrate, la masse se décolore par suite de la transformation du sel organique en carbonate. On coule alors la potasse fondue sur une plaque d'argent, on la concasse et l'on conserve les fragments dans des vases bien bouchés. Le produit ainsi purifié a reçu le nom de *potasse à l'alcool*. Elle retient toujours une petite quantité de carbonate.

Pour avoir une dissolution exempte de carbonate, on dissout la potasse à l'alcool dans l'eau et l'on y ajoute un peu de chaux éteinte pure. D'après ce qu'on a dit plus haut, la décomposition du carbonate de potasse ne se produit que dans les lessives alcalines diluées.

Ajoutons enfin que pour obtenir une dissolution de potasse pure, il est inutile d'avoir recours à la série d'opérations qu'on vient de décrire. L'hydrate de chaux abandonné quelque temps à froid, au contact d'une solution étendue de carbonate de potasse, la transforme intégralement en lessive caustique. Il suffit donc d'introduire dans un vase bouché, un mélange de :

Carbonate de potasse anhydre et pur...............	1 partie.
Hydrate de chaux sec et récemment préparé.........	1 —
Eau..	12 —

On agite de temps à autre pendant vingt-quatre heures, puis on laisse déposer et on décante la liqueur claire.

On peut encore obtenir la potasse pure en partant du sulfate ou du nitrate de potasse purs, ou même du chlorure de potassium.

Schubert traite une dissolution de sulfate par une quantité strictement équivalente d'eau de baryte. Pour 16 parties de cristaux d'hydrate de baryte il faut 9 parties de sulfate de potasse. Il est d'ailleurs facile de reconnaître le terme de la précipitation. La liqueur éclaircie par le repos est décantée et évaporée. Le produit renferme souvent un peu de sulfate de potasse dont on peut éviter

la dissolution en n'employant que peu d'eau dans le traitement de la masse (Fresenius).

Hunter décompose le sulfate de chaux sous haute pression par la chaux vive. Ce procédé est moins simple que le précédent.

Woehler a indiqué un procédé commode qui fournit la potasse parfaitement pure. Il dispose en couches alternatives, dans un creuset de cuivre, des couches de salpêtre et de cuivre laminé en feuilles minces (1 partie de salpêtre et 2 à 3 parties de cuivre). On couvre le creuset et l'on chauffe au rouge sombre pendant une demi-heure. On traite la masse refroidie par l'eau, on laisse reposer dans un vase cylindrique et l'on décante.

Schulze décompose le nitrate par l'oxyde de fer provenant de la calcination de l'oxalate ferreux. Pendant la fusion on fait passer dans le creuset un courant d'hydrogène à l'aide d'un tube de cuivre passant à travers le couvercle et plongeant jusqu'au fond. Une partie de l'acide azotique du salpêtre se dégage à l'état d'ammoniaque. Pollacci recommande l'emploi de la limaille de fer pour la réduction du nitrate de potasse.

Enfin, Luke a proposé de décomposer le chlorure de potassium par l'oxyde de plomb; il se forme de l'hydrate de potasse et de l'oxychlorure de plomb.

Usages. — La potasse est un réactif très employé dans les laboratoires. Elle déplace en effet tous les oxydes métalliques de leurs combinaisons salines, et en redissout un certain nombre. Quelques-uns de ces oxydes ont des propriétés tout à fait caractéristiques, d'une grande importance dans les essais qualitatifs. La potasse détruit les corps d'origine animale tels que la laine, l'épiderme, les cheveux. On peut reconnaître la présence du soufre dans les liqueurs à l'aide d'un sel de plomb ou mieux du nitroprussiate de potasse. Ce réactif permet de constater la présence de la laine dans les tissus de soie, celle-ci ne contenant pas de soufre.

En industrie, la potasse est employée sur une vaste échelle à la fabrication des savons mous. Payen a proposé de préserver certains instruments délicats de la rouille en les maintenant plongés dans une dissolution renfermant quelques millièmes de potasse caustique.

En médecine la potasse sert à cautériser les chairs ; de là le nom de *pierre à cautère* sous laquelle elle est désignée dans les pharmacies.

BIOXYDE DE POTASSIUM, KO^2.

En mélangeant des quantités équivalentes de potasse en dissolution et d'eau oxygénée, on observe une élévation de température. Le liquide ne se colore pas. En évaporant le mélange, qui doit renfermer plus de 3 équivalents d'eau pour 1 équivalent de KO,HO, à une température inférieure à —10 degrés, on obtient un résidu renfermant $KO^2,2HO^2$. Ce produit se décompose spontanément entre —10 degrés et 50 degrés avec dégagement de chaleur, mise en liberté d'oxygène et formation de peroxyde et de potasse caustique :

$$3(KO^2 + 2HO^2) = KO^4 + 2KO,HO + 4HO + 6O.$$

Le bioxyde de potassium décolore le permanganate de potasse avec dégagement d'oxygène (Vernon Harcourt).

Schoenbein a observé que les peroxydes alcalins dissous dans l'eau donnent un abondant dégagement d'oxygène. Il admet que ce phénomène est dû à la formation préalable d'eau oxygénée aux dépens du peroxyde, et à la réaction subséquente du bioxyde d'hydrogène et de l'alcali.

PEROXYDE DE POTASSIUM, KO^3 ou KO^4.

Ce corps, découvert par Gay-Lussac et Thénard, a été soumis à une étude approfondie par Vernon Harcourt.

Propriétés. — A l'état de pureté c'est un corps solide, d'un jaune de chrome, d'une densité supérieure à celle de l'eau, fusible au rouge en une huile brune, et cristallisant en lamelles jaunes par refroidissement. Quand il a été préparé dans des vases de platine, sa couleur est brune. Maintenu en fusion pendant quelque temps dans une capsule d'argent, il dégage de l'oxygène et laisse un résidu gris, infusible, mélange d'oxyde de potassium et d'oxyde d'argent.

L'eau le détruit en le transformant en potasse avec dégagement d'oxygène; la dissolution contient de l'eau oxygénée. La facilité avec laquelle il repasse à l'état de protoxyde en fait un puissant agent d'oxydation. Il est réduit par l'hydrogène avec incandescence, transforme le phosphore, le soufre, le carbone, en acides oxygénés qui restent combinés avec l'alcali, et détone quand on le chauffe avec les matières organiques.

Il fait passer les acides sulfureux et phosphoreux au maximum d'oxydation, se change en carbonate en présence de l'oxyde de carbone, et au contact de AzO^2, dégage des vapeurs rutilantes en se transformant en azotate et azotite :

$$2KO^4 + 3AzO^2 = KO{,}AzO^5 + KO{,}AzO^3 + AzO^4.$$

Les métaux oxydables chauffés au rouge avec le peroxyde de potassium le ramènent à l'état de protoxyde, parfois avec dégagement de chaleur et de lumière (Gay-Lussac et Thénard).

Au rouge, il se comporte d'une façon analogue avec le potassium et se transforme en potasse anhydre.

Chauffé dans une atmosphère de gaz ammoniac, il donne naissance à de l'eau et à du bioxyde d'azote.

Gay-Lussac et Thénard envisageaient ce corps comme du trioxyde de potassium KO^3; ils supposaient qu'en présence de l'eau, il se transforme en hydrate de potasse normal. M. Vernon Harcourt admet que la composition de cet oxyde correspond à la formule KO^4; l'eau le dédoublerait, comme on l'a indiqué plus haut, en bioxyde KO^2 et en oxygène.

Préparation. — Gay-Lussac et Thénard ont obtenu le peroxyde de potassium en chauffant le potassium, entre 60 et 80 degrés, dans un excès d'oxygène; le

verre et le platine étant fortement attaqués, il faut placer le métal dans une nacelle d'argent. En faisant brûler dans l'oxygène le sous-oxyde de potassium, la température s'élève peu et il devient possible d'opérer dans le platine. On peut remplacer l'oxygène par le protoxyde ou le bioxyde d'azote, qui cèdent facilement leur oxygène au potassium. Enfin, d'après Davy, un mélange d'hydrate de potasse et de potassium se transforme en peroxyde quand on le chauffe dans un courant d'oxygène desséché.

La potasse hydratée maintenue en fusion à l'air dans un creuset d'argent se transforme partiellement en peroxyde, et fait effervescence quand on la reprend par l'eau. Au contact de l'ozone, la potasse caustique récemment fondue jaunit rapidement en se transformant superficiellement en peroxyde.

Voici par quel procédé M. Vernon Harcourt a obtenu le peroxyde dans un plus grand état de pureté. Le potassium est d'abord débarrassé autant que possible de la pellicule d'oxyde qui le recouvre, par filtration sous l'huile de naphte. On a décrit plus haut le mode de purification employé par l'auteur (voy. p. 18). Le métal filtré est chauffé dans un courant d'azote pour volatiliser l'huile de naphte. Quand il est refroidi, on l'introduit rapidement sur une coupelle d'argent, dans un ballon plein d'air sec, fermé par un bouchon portant deux tubes : l'un sert à l'entrée de l'air sec; l'autre, qui est en libre communication avec l'atmosphère, est terminé par un tube à boules, rempli d'acide sulfurique, afin d'éviter l'introduction de l'air humide quand l'absorption de l'oxygène devient trop rapide. On chauffe légèrement, le potassium se recouvre d'abord d'une pellicule bleue de sous-oxyde. Bientôt le métal devient incandescent et le ballon se remplit de fumées blanches d'oxyde. L'oxygène est rapidement absorbé et la pellicule qui recouvre le métal blanchit. Cet enduit blanc, formé sans doute par du bioxyde, se transforme au bout de deux ou trois heures en une poudre jaune de peroxyde. Vernon Harcourt recommande de faire passer à la fin de l'opération un courant d'oxygène sec dans l'appareil. Malgré cette précaution, la transformation n'est jamais complète; le produit renferme toujours des doses assez considérables de protoxyde.

SOUS-CHLORURE DE POTASSIUM, K^2Cl.

Le sous-chlorure de potassium est une masse d'un bleu foncé, obtenue en fondant du potassium avec du chlorure de potassium au milieu d'un courant d'hydrogène. Au contact de l'eau, il se décompose en chlorure de potassium et en potasse avec dégagement d'hydrogène (Rose).

On l'obtient encore en soumettant à l'électrolyse le chlorure de potassium fondu (Bunsen et Kirkchoff).

CHLORURE DE POTASSIUM, KCl.

Propriétés. — Ce corps était connu anciennement sous les noms de *sel fébrifuge, sel digestif de Sylvius, sel marin régénéré, muriate de potasse.*

Il cristallise en cubes ou en prismes rectangulaires. D'après Rammelsberg, dans une solution de potasse caustique ou en présence de l'iodure de potassium, le chlorure de potassium cristallise en octaèdres et en présence de l'oxyde de plomb en dodécaèdres rhomboïdanx.

La densité du chlorure de potassium est : 1,945 (H. Kopp), 1,998 (Schrœder), 1,995 (Schiff), 1,945 (Stolba), 1,836 (Kirwan), 1,915 (Karsten), 1,978 (Joule-Playlair), 1,986 (Buignet), 1,994 (Filhol). Joule, Playfair, Schrœder, ont déterminé cette densité à 3°,9 et Stolba à 15 degrés. D'après Quincke, le poids spécifique du chlorure de potassium serait à zéro 1,995 et à son point de fusion 1,612. D'après Dav. Page et Keightley, prise à 15°,6 dans l'alcool absolu, la densité du chlorure de potassium est 1,90, et dans l'essence de térébenthine 1,91. Ils ont déterminé la densité du chlorure de potassium par digestion à 15 degrés et par digestion à 100 degrés et refroidissant à 15°,6.

Le chlorure de potassium est très soluble dans l'eau.

M. Coppet a construit le tableau suivant qui résume ses observations et celles de Gay-Lussac, Kremers, Mulder, Legrand, Gerlach, Karsten, Nordenskiold, etc. Les solubilités observées et calculées correspondent aux quantités de sel supposé anhydre contenues dans 100 parties d'eau :

SOLUBILITÉ DU CHLORURE DE POTASSIUM.

TEMPÉRATURE.	SOLUBILITE		DIFFÉRENCE.
	OBSERVÉE.	CALCULÉE.	
— 11,0 (1)	24,48	25,39	+ 0,91
— 11,0 (1)	24,44	25,39	+ 0,95
— 6,4	25,87	26,69	+ 0,91
0,0	27,94	28,51	+ 0,57
0,0	27,85	28,51	+ 0,66
0,0	29,21	28,51	— 0,70
0,0	28,5	28,51	+ 0,01
0,0	29,37	28,51	+ 0,01
3,9	29,5	29,62	+ 0,25
4,25	30,84	29,72	+ 0,12
9,4	32,19	31,18	+ 0,34
11,4	32,66	31,74	— 0,45
14,95	33,16	32,75	+ 0,09
15,0	33,7	32,77	— 0,39
16,5	33,24	33,19	— 0,51
17,5	34,32	33,47	+ 0,23
19,0	34,53	33,90	— 0,42
19,35	35,9	34,00	— 0,53
25,0	36,10	35,60	— 0,30
25,7	37,31	35,80	— 0,30
29,25	37,5	36,81	— 0,50
29,75	37,71	36,95	— 0,55
38,0	39,71	39,29	— 0,42
41,45	40,67	40,27	— 0,40
45,0	41,8	41,28	— 0,52
46,15	42,34	41,60	— 0,74
48,8	42,86	42,35	— 0,51
52,39	43,59	43,37	— 0,22
55,1	44,51	44,14	— 0,37
60,55	45,90	45,68	— 0,22
64,95	47,17	46,94	— 0,23
71,65	48,76	48,84	+ 0,08
74,25	49,27	49,57	+ 0,30
79,58	50,93	51,08	+ 0,15
80,75	51,24	51,42	+ 0,18
86,6	52,53	53,08	+ 0,55
91,4	53,49	54,44	+ 0,95
107,65	58,5	59,05	+ 0,55
108,3	59,4	59,23	— 0,17
109,60	59,26	59,60	+ 0,34

(1) Température de congélation de la solution saturée.

La courbe de solubilité du chlorure de potassium est sensiblement une ligne droite. Gay-Lussac avait donné la formule :

$$y = 0,2738x^{\circ} + 29,23.$$

M. de Coppet adopte la formule d'interpolation suivante :

$$S = 28,51 + 0,2837t.$$

Elle a été calculée par la méthode des moindres carrés.

La solubilité du chlorure de potassium est proportionnelle à la température à partir de zéro, et augmente de 0,2738 par degré (Gay-Lussac), 0,29 (Gerardin). D'après Mulder, cette loi ne s'appliquerait pas de zéro à 4 degrés. Nordenskjöld représente la solubilité du chlorure de potassium par une courbe logarithmique.

La dissolution du chlorure de potassium dans l'eau produit un abaissement de température. Ainsi, 30 parties de KCl se dissolvant dans 100 parties d'eau, abaissent la température de 13°,2 à + 0°,6 par suite de 12°,6 (Rüdorff); 20 parties de sylvine en se dissolvant dans 80 parties d'eau, abaissent la température de 18°,75 à 7°,25 par suite de 11°,5 (Bischoff).

Le tableau suivant donne la quantité de chlorure de potassium nécessaire pour saturer 100 parties d'eau et le point d'ébullition de la solution :

	Mulder.	Legrand.	Gay-Lussac.	Kremers.
KCl	58,5	57,40	59,26	»
Point d'ébullition	107°,65	108,3	109,6	110

Le point de congélation des solutions de chlorure de potassium s'abaisse pour chaque gramme de ce sel contenu dans 100 grammes d'eau de 0°,446 (Rüdorff), 0°,455 (de Coppet).

La solution saturée de chlorure de potassium se congèle à — 10°,9 ; on peut encore obtenir cette température en mélangeant 30 parties de chlorure de potassium à — 1 degré avec 100 parties de neige (Rüdorff).

Densité des solutions du chlorure de potassium de diverses concentrations d'après H. Schiff :

KCl en 100 parties.	Densité à 15°.
2,75	1,017
5,50	1,0360
8,25	1,0529
11,00	1,0730
16,50	1,1115
24,75	1,1729

D'après M. Gebrlach :

1	1,0065
5	1,0325
10	1,0658
15	1,1004
20	1,1657
24	1,1607
24,9	1,1723

L'acide chlorhydrique précipite les solutions de chlorure de potassium. L'insolubilité du chlorure dans l'acide chlorhydrique est telle que sous son influence

le sulfate de potasse se décompose en chlorure solide et en acide sulfurique (Marguerite). Les solutions concentrées de potasse enlèvent de l'eau à une solution saturée de chlorure de potassium et en précipitant le sel vers 12 degrés, tant que les solutions alcalines renferment moins de $6H^2O^2$ pour KHO^2 (Berthelot). D'après Stromeyer, le chlorure de potassium est soluble dans une dissolution à 20 pour 100 d'acétate de potasse.

Il est très peu soluble dans l'alcool. Voici, d'après M. Schiff, les solubilités de ce sel dans l'alcool de divers degrés à 15 degrés :

Alcool absolu en 100 parties de liq. alcool.	Densité.	KCl en 100 p. de solution.
0	1	24,6
10	0,984	19,8
20	0,972	14,7
30	0,958	10,7
40	0,940	7,7
50	0,918	6,0
60	0,896	2,8
80	0,848	0,45

100 parties d'un mélange de 40 parties d'esprit de bois et 60 d'eau, dissolvent à la même température 9,2 parties de chlorure de potassium (Schiff). Le chlorure de potassium est insoluble au-dessous de 15 degrés dans l'alcool absolu ou dans l'alcool renfermant 96 pour 100 d'alcool pur ; mais à 20 degrés 100 parties de celui-ci dissolvent 0,04; à 25 degrés, 0,06 ; à 30 degrés, 0,20. De l'alcool aqueux dissout moins de chlorure de potassium que n'en dissoudrait l'eau contenue dans l'alcool. La dissolution dans les alcools faibles augmente proportionnellement à la température. Pour les alcools forts l'élévation de la température a moins d'influence que pour les alcools faibles (Gmelin).

Marignac a déterminé la chaleur spécifique et la chaleur moléculaire du chlorure de potassium en solution :

Formule.	Équivalents.	Chaleur spécifique.			Chaleur moléculaire.			Température.
		50 aq.	100 aq.	200 aq.	50 aq.	100 aq.	200 aq.	
K^2Cl^2	149,2	0,8312	0,9032	0,9483	872	1760	3555	17° à 22°
		0,8344	0,9055	0,9490	876	1765	3558	20° à 51°

D'après Regnault, la chaleur spécifique du chlorure de potassium, rapportée à l'unité de poids, est 0,173, et rapportée au poids équivalent 12,9.

Le chlorure KCl absorbe pour se dissoudre dans $200H^2O^2$ vers 15 degrés $-4^{Cal},2$ (Chodnew, Graham, Berthelot), $-4^{Cal},4$ (Favre, Thomsen).

Sa saveur est salée et amère. Il est inaltérable à l'air. Chauffé il décrépite, il fond au rouge sombre et se volatilise au rouge vif.

Voici les données thermiques relatives au chlorure de potassium :

K + Cl à l'état solide dégage.......		+ 105^c,0
à l'état dissous dégage......		+ 96^c,2
		(Thomsen.)

Sous une haute pression, le chlorure de potassium absorbe de grandes quantités de gaz ammoniac en augmentant de volume, mais il le perd de nouveau à l'air (Weyl).

Le chlorure de potassium s'unit à l'acide sulfurique anhydre. Cette combinaison, qui a pour formule $KCl,2SO^3$, est décomposée par l'eau en acide chlorhydrique et bisulfate de potasse :

$$KCl,2SO^3 + 2HO = HCl + KO(SO^3)^2,HO.$$

C'est un corps solide, blanc, transparent, anhydre ; l'eau le décompose immédiatement et l'on doit le mettre à l'abri du contact de l'air humide. La chaleur le décompose en produisant du chlore, de l'acide sulfureux et du sulfate neutre de potasse :

$$KCl,2SO^3 = KO,SO^3 + SO^2 + Cl.$$

D'après Schultz, il aurait pour formule $KCl,8SO^3$. D'après Williamson et Schiff, ce serait un chlorosulfate.

M. H. Rose l'a obtenu en disposant au-dessus d'un flacon à large ouverture, du chlorure de potassium en poudre fine et complètement desséché et le mettant en communication avec un vase ouvert, contenant de l'acide sulfurique fumant, dont les vapeurs se rendent dans le flacon. Celui-ci est refroidi par un mélange d'eau et de glace pour y condenser les vapeurs d'acide sulfurique et en même temps refroidir la masse qui, s'échauffant pendant la combinaison, se détruirait par l'élévation de température.

Le chlorure de potassium s'unit également au perchlorure d'iode et forme une combinaison cristalline KCl,ICl^3. Ce composé est un véritable sel qui cristallise en prismes brillants ; sa saveur est brûlante ; il attaque la peau qu'il colore en jaune foncé. La chaleur le décompose ; le perchlorure d'iode se dégage en laissant un résidu de chlorure de potassium. Il se décompose par le contact prolongé de l'air, même sec ; il est très soluble dans l'eau qui le décompose bientôt. Il se forme de l'acide chlorhydrique qui se dégage, et en même temps de l'acide iodique qui reste combiné avec une partie de la potasse. L'éther lui enlève du perchlorure d'iode en mettant à nu le chlorure de potassium (Filhol).

La méthode la plus facile pour le préparer consiste à dissoudre une partie d'iodate de potasse dans huit parties d'acide chlorhydrique. Il se dégage du chlore et la liqueur se colore en jaune. La potasse et l'acide iodique sont décomposés par le chlore ; le chlorure de potassium s'unit au chlorure d'iode. On peut encore l'obtenir en traitant par l'acide chlorhydrique concentré le chlorate et l'iodure de potassium ou plus simplement en mélangeant à une

solution chaude de chlorure de potassium du perchlorure d'iode, ou simplement de l'iode et faisant alors passer un courant de chlore.

On dessèche les cristaux, après une décantation rapide des eaux mères, entre deux doubles de papier à filtre, car, s'ils restaient trop longtemps en présence des eaux mères, ils se transformeraient en iodate de potasse (Gmelin).

On obtient un sel analogue au chlorosulfate en dissolvant le bichromate de potasse à chaud dans l'acide chlorhydrique d'une densité de 1,11 et en laissant refroidir lentement (voy. l'article *Chrome*).

Chlorhydrate de chlorure de potassium. — Le chlorure de potassium sec et pulvérisé absorbe l'acide chlorhydrique gazeux. Un gramme de chlorure absorbe, au bout d'une demi-heure, six centimètres cubes de gaz, c'est-à-dire six fois environ le volume du sel (Berthelot).

Préparation. — Les sources les plus importantes du chlorure de potassium sont, en première ligne, les mines importantes de Stassfurt, puis les eaux mères des marais salants, celles qui proviennent du raffinage du salpêtre, enfin les cendres de varechs.

Les procédés industriels ayant été décrits en détail dans une autre partie de l'*Encyclopédie* (1), il suffira d'indiquer ici le principe de ces méthodes.

1° Le minerai principalement exploité à Stassfurt est la *carnallite*, chlorure double de magnésium et de potassium $KCl + 2\,MgCl + 6\,H^2O^2$, mêlé à du sulfate de magnésie et à du chlorure de sodium. On traite le minerai par l'eau qui dissout surtout la carnallite; la solution concentrée à 32 degrés Baumé laisse déposer du chlorure de potassium impur. Les eaux mères, concentrées à 36 degrés, donnent une cristallisation de carnallite, qui, par une redissolution et une seconde cristallisation, donne un dépôt de chlorure à 80 pour 100.

2° Avant la découverte des gisements de Stassfurt, Balard avait imaginé un procédé d'extraction du chlorure de potassium des eaux mères des marais salants. Les eaux, dès qu'elles marquent 28 degrés Baumé, sont refroidies à — 18 degrés à l'aide d'appareils réfrigérants. Le sulfate de magnésie et le chlorure de sodium des eaux mères subissent alors une double décomposition; les 0,85 de l'acide sulfurique se déposent à l'état de sulfate de soude et il se forme une quantité équivalente de chlorure de magnésium. Au sortir du réfrigérant l'eau mère est concentrée à l'ébullition jusqu'à 36 degrés Baumé; elle abandonne ainsi une nouvelle quantité de sel marin. Abandonnée au refroidissement dans des cristallisoirs, elle donne un dépôt abondant de carnallite auquel on enlève le chlorure de magnésium par un lavage avec la moitié de son poids d'eau froide.

Ce procédé a été perfectionné par M. Merle. Les eaux mères évaporées sur le sol laissent déposer, entre 32 et 35 degrés Baumé, un mélange de sulfate de magnésie et de sel marin. Ce *sel mixte* redissous dans l'eau et refroidi à — 3 degrés donne une cristallisation de sulfate de soude, par suite de la décomposition signalée ci-dessus. Les eaux mères, après le dépôt de sel mixte, sont abandonnées pendant l'hiver dans de vastes citernes où le froid détermine une

(1) Voy. Sorrel, *Encyclopédie chimique*, t. V, 2e fascicule.

nouvelle cristallisation de sulfate de magnésie. Concentrées à l'ébullition jusqu'à 36 degrés, puis abandonnées au refroidissement, elles fournissent la carnallite qu'on transforme en chlorure de potassium par un essorage à l'eau froide.

3° Les premières eaux de lavage des cendres de varechs marquant de 18 à 31 degrés sont concentrées jusqu'à 35 ; pendant l'évaporation, il se dépose beaucoup de chlorure de sodium qu'on enlève avec des écumoires. Par refroidissement les eaux abandonnent la plus grande partie du chlorure de potassium.

BROMURE DE POTASSIUM, KBr.

Propriétés physiques. — Le protobromure de potassium est incolore, inodore, il a une saveur piquante. Il cristallise en cubes ou en prismes rectangulaires comme le chlorure. Sa densité est 2,415 (Karsten); 2,681 (Topsoë et Christiansen) ; 2,672 (Playfair et Joule); 2,69 (Schrœder). Ce dernier nombre a été obtenu à 3°,9. D'après Quincke, la densité du bromure de potassium à zéro est 2,415 et à son point de fusion 2,199. Le bromure de potassium solide présente la polarisation circulaire (Marbach).

Il décrépite au feu et éprouve la fusion ignée sans s'altérer. Il est très soluble dans l'eau.

La solution saturée bout à 112 degrés (Kremers).

Densité des solutions de bromure de potassium à 19°,5, d'après Kremers et Gehrlach :

KBr dans 100 p..	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Densité.........	1,037	1,075	1,116	1,159	1,207	1,256	1,309	1,366	1,430

Le bromure de potassium en se dissolvant dans l'eau absorbe de la chaleur (Balard). Pour 1 gramme de KBr dissous dans 100 grammes d'eau, le point de congélation de la solution est retardé de 0°,292 (Rudorff).

Le tableau suivant est dû à M. Coppet. Il indique les quantités de sel supposé anhydre contenues dans 100 parties d'eau. Les *solubilités observées* ont été comparées aux *solubilités calculées* d'après la formule d'interpolation :

$$S = 54,43 + 0,5128t,$$

S désignant la quantité de sel supposé anhydre dissous dans 100 parties d'eau. La solubilité est représentée par une ligne droite.

SOLUBILITÉ DU BROMURE DE POTASSIUM.

TEMPÉRATURE.	SOLUBILITÉ OBSERVÉE.	SOLUBILITÉ CALCULÉE.	DIFFÉRENCE.
— 13,4	46,17	47,56	+ 1,39
— 6,2	49,57	51,25	+ 1,68
0,0	53,42	54,43	+ 1,01
0,0	53,22	54,43	+ 1,21
0,0	53,48	54,43	+ 0,95
3,4	55,60	56,17	+ 0,57
5,2	56,63	57,03	+ 0,46
12,65	61,03	60,91	+ 0,12
13,0	61,17	61,09	— 0,08
13,3	61,47	61,25	— 0,22
18,3	64,11	63,81	— 0,30
20,0	64,52	64,68	+ 0,16
26,05	68,31	67,79	— 0,52
30,0	70,35	69,81	— 0,54
37,9	74,46	73,86	— 0,60
40,0	74,63	74,94	+ 0,31
43,15	77,00	76,55	— 0,45
45,45	78,22	78,22	— 0,49
50,5	80,50	80,50	— 0,17
54,8	82,78	82,78	— 0,25
60,0	84,75	84,75	+ 0,45
60,15	85,35	85,35	— 0,08
66,75	88,22	88,22	+ 0,44
71,45	90,69	90,69	+ 0,18
74,85	92,25	92,25	+ 0,57
80,0	93,46	93,46	+ 1,99
86,5	97,28	97,28	+ 1,50
97,9	102,9	102,9	+ 1,7
100,0	102,0	102,0	+ 3,7
110,0	110,3	110,3	+ 0,3

M. Marignac a déterminé la chaleur spécifique du bromure de potassium en solution :

Formule.	Équivalents.	Chaleur spécifique. 50 aq.	100 aq.	200 aq.	Chaleur moléculaire. 50 aq.	100 aq.	200 aq.
—	—	—	—	—	—	—	—
K^2,Br^2	238,2	{ 0,7691	0,8643	0,9250	875	1762	3558

D'après Regnault, la chaleur spécifique du bromure solide rapportée à l'unité de poids est 0,113. Rapportée au poids équivalent, elle est égale à 13,3; calculée d'après la somme des chaleurs spécifiques des éléments, trouvées par expériences on trouve 13,2 (Regnault).

Le bromure de potassium KBr absorbe pour se dissoudre dans 200 H^2O^2 vers 15 degrés $-5^c,4$ (Berthelot), $-5^c,2$ (Thomsen).

Propriétés chimiques. — Voici, d'après Thomsen et Berthelot, les données thermiques relatives au bromure de potassium :

K + Br dont l'équivalent est 119,11

Brome gazeux....	sel solide.....	+ 100c,4
	sel dissous.....	+ 95,0
Brome liquide....	sel solide.......	+ 96,4
	sel dissous.....	+ 91,0

Le chlore décompose le bromure en mettant du brome en liberté. La solution aqueuse se colore par l'action du chlore en rouge orangé et peut être sensiblement décolorée par l'agitation avec de l'éther qui lui enlève du brome. Cette réaction est mise à profit pour déceler la présence du brome dans certaines eaux salines où le bromure accompagne en petites quantités le chlorure de sodium.

Le bromure de potassium est décomposé par une solution d'acide hypochloreux. Il se forme du bromate et du bromure en même temps que du chlore et du brome sont mis en liberté (Balard).

Le bromure de potassium n'est pas transformé en bromate par le permanganate de potasse même à l'ébullition ; mais, lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique, du brome est mis en liberté et on peut ainsi chasser tout le brome par l'ébullition (Hempel).

Le bromure de potassium traité par l'acide sulfurique concentré dégage de l'acide sulfureux, du brome et des traces d'acide bromhydrique (Diesel). D'après Fallières, si le bromure est pur, il se dégage peu de brome et beaucoup d'acide bromhydrique. Le bromure de potassium est décomposé au rouge par le chlore mais non par l'iode (Balard). Quand on le fond avec du chlorure de potassium, il se forme du bromate de potasse et du chlorure de potassium (Henry).

L'acide borique et l'acide silicique sont presque sans action sur le bromure de potassium sec (Schönbein).

Le bromure de potassium soit pur, soit légèrement alcalin, en solution aqueuse saturée, peut gonfler les granules de fécule au point d'accroître de 25 à 30 fois leur volume, en dissolvant la substance interne et donnant à la couche externe une énorme extension (Payen).

Quand on verse de l'acide chlorhydrique dans une dissolution de bromure de potassium et qu'on soumet le tout à l'évaporation, il y a partage entre les deux hydracides. Mais même en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique, le déplacement de l'acide bromhydrique est incomplet, ainsi que le montrent les résultats des expériences de M. Berthelot :

$KBr + 1{,}03\,HCl$ a fourni $0{,}86\,KBr + 0{,}14\,KCl$
$KBr + 7\,HCl$ — $0{,}84\,KBr + 0{,}16\,KCl$

L'acide iodhydrique, au contraire, chasse presque entièrement l'acide bromhydrique :

$KBr + 1{,}03\,HI$ a donné $0{,}60\,KI + 0{,}40\,KBr$
$KBr + 2\,HI$ — $0{,}98\,KI$

Pendant l'évaporation, l'acide chlorhydrique, par suite de sa tension plus considérable à l'état anhydre, est chassé en quantité plus grande. Il faut joindre à cette cause la volatilité plus grande de l'acide chlorhydrique.

M. Berthelot a constaté l'absorption de l'acide bromhydrique gazeux par le bromure de potassium sec. Au bout d'une demi-heure, 1 gramme de sel en avait absorbé deux fois son volume d'acide bromhydrique. Il semble donc que, dans ces conditions, il se forme un peu de bromhydrate de bromure.

Préparation. — Pour obtenir le bromure de potassium, on dissout de la potasse dans de l'eau et l'on y ajoute du brome jusqu'à coloration persistante. On évapore la liqueur à siccité; il reste une matière saline blanche qui est un mélange de bromate et de bromure :

$$6KO + 6Br = KO,BrO^5 + 5KBr.$$

On chauffe la masse au rouge jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxygène provenant de la décomposition du bromate qui se transforme en bromure. On reprend le résidu par l'eau, puis on filtre. La liqueur concentrée par évaporation laisse déposer par refroidissement des cristaux de bromure.

Lœvig fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur contenant un mélange de bromate et de bromure pour transformer le bromate en bromure. Il chasse l'excès d'acide sulfhydrique par l'ébullition, filtre pour séparer du soufre, neutralise la liqueur soit par de la potasse, soit par de l'acide bromhydrique et évapore.

Stas calcine le bromate de potasse dans un creuset de porcelaine à une chaleur modérée (un creuset de platine donnerait un bromure double de platine et de potassium), dissout le résidu dans l'eau et y ajoute du bromhydrate d'ammoniaque, puis il évapore et chauffe la dissolution pour volatiliser le sel ammoniacal, enfin il fond le bromure de potassium dans un creuset de platine. La silice se rassemble sous forme d'un grumeau solide qu'on enlève avec une spatule de platine.

On peut encore obtenir le bromure de potassium :

1° En saturant une dissolution d'acide bromhydrique avec de la potasse ou du carbonate de potasse purs et évaporant;

2° Par la décomposition du bromure de fer par le carbonate de potasse (Henry);

3° Par la décomposition du bromure de fer par le sulfate ou le carbonate de potasse (Klein et Faust).

4° Fallières fait dissoudre 100 parties de bicarbonate de potasse dans 500 parties d'eau, puis il verse dans la dissolution 80 parties de brome, et, quand tout l'acide carbonique s'est dégagé, il ajoute 30 parties d'eau ammoniacale d'une densité de 0,875, étendue de 80 parties d'eau. Il évapore pour chasser l'ammoniaque, fond le résidu pour décomposer le bromate, redissout dans l'eau de brome et laisse cristalliser.

5° On peut encore avoir recours à la combinaison directe du brome et du potassium (Balard).

Bibromure de potassium. — Selon Lœvig, on l'obtient en dissolvant une partie de sel neutre dans six parties d'eau, puis ajoutant du brome, jusqu'à ce que celui-ci cesse de se dissoudre. Il se forme une liqueur jaune rouge, qui blanchit les couleurs végétales, et dans laquelle le potassium est combiné avec deux fois autant de brome que dans le protobromure.

D'après Balard, le bromure de potassium aqueux ne dissout pas plus de brome que l'eau pure et par suite le tribromure n'existerait pas.

Tribromure de potassium. — Il s'obtient en dissolvant le bromure dans un poids d'eau égal au sien, et en mêlant la dissolution avec du brome en excès. La combinaison s'opère avec une telle violence, que le mélange s'échauffe et que le brome en excès distille.

La liqueur est noire, brune et épaisse. On peut l'étendre sans qu'il se dépose de brome; mais la combinaison est alors si instable, que le brome s'en dégage à l'air libre, ou au moyen d'une légère application de chaleur dans un appareil distillatoire (Lœvig).

M. Berthelot a constaté que la dissolution de Br dans une solution de $KBr + 28HO$ dégage à 15 degrés $+ 3^{Cal},55$. A partir du brome solide on aurait obtenu : $+ 3,3$. Avec le brome gazeux on aurait eu : $+ 11,5$; valeur voisine de celle de la dissolution de l'iode gazeux dans l'iodure de potassium ($+ 10,0$).

Un mélange de bromure de potassium sec et pulvérisé (2 éq.) et de brome liquide (1 éq.) abandonné pendant quelques jours en vase clos, se transforme en un composé orangé et cristallisé partiellement dissocié. M. Berthelot a mesuré la chaleur de dissolution de ce composé dans une dissolution concentrée de bromure de potassium, et l'a comparée à la chaleur dégagée par la dissolution successive de poids égaux de bromure de potassium et de brome libre dans une liqueur identique ; il a trouvé ainsi :

$$KBr \text{ solide} + Br^2 \text{ liquide, dégage} \ldots + 2,94 ; \; Br^2 \text{ solide} + 2,7 ;$$

d'où l'on déduit :

$$KBr \text{ solide} + Br^2 \text{ gazeux, vers } 0^\circ \ldots\ldots + 10,9,$$

nombre presque identique avec la chaleur de formation de KI^3 (10,8).

Ces composés présentent un parallélisme complet avec les polysulfures et les peroxydes alcalins.

IODURES DE POTASSIUM.

Le potassium forme avec l'iode les composés KI, KI^2 (?) et KI^3.

IODURE DE POTASSIUM, KI.

Propriétés physiques. — L'iodure de potassium cristallise comme le chlorure et le bromure en cubes, rarement en octaèdres. Il est incolore et transparent quand il est pur, opaque quand il renferme une petite proportion de carbonate de potasse. On obtient encore des cristaux opaques quand on le fait cristalliser dans des solutions chaudes (Wittstein) ou très concentrées (Erlenmeyer). On obtient aussi parfois de longues aiguilles, qui paraissent être une agglomération de cubes (Warington). Il est inodore, quand il est bien pur; il a une saveur âcre et salée. Sa densité est 2,9084 (Kartsen), 2,85 (Schiff), 3,079 (Schrœder), 3,091 (Boullay), 3,059 (Joule et Playlair), 2,97 (Buignet), 3,056 (Filhol). A zéro sa densité est 3,076 et à son point de fusion 2,497 (Quincke).

L'iodure de potassium est fusible au-dessous de la chaleur rouge et répand des fumées épaisses à une température plus élevée; il se présente, après la fusion, sous la forme d'une masse cristalline et nacrée, qui possède une réaction alcaline (Gay-Lussac).

D'après M. Regnault, la chaleur spécifique de l'iodure de potassium rapportée à l'unité de poids est 0,0819. Rapportée au poids équivalent, elle est égale à 13,5 ; le nombre théorique est 13,3.

L'iodure de potassium est plus soluble dans l'eau que le chlorure et le bromure correspondants. Le tableau suivant, dû à M. de Coppet, résume les observations de l'auteur ainsi que les mesures antérieures. La solubilité est représentée par une ligne droite. On a comparé les solubilités, rapportées à 100 parties d'eau, à celles qu'on calcule à l'aide de la formule :

$$S = 126{,}23 + 0{,}8088t.$$

SOLUBILITÉ DE L'IODURE DE POTASSIUM KI.

TEMPÉRATURE.	SOLUBILITÉ		DIFFÉRENCE.
	OBSERVÉE.	CALCULÉE.	
— 22,5	107,2	107,9	+ 0,7
— 22,35	106,6	108,2	+ 1,6
— 16,8	111,1	112,6	+ 1,5
— 11,35	116,3	117,0	+ 0,7
— 5,9	120,4	121,5	+ 1,1
0,0	125,1	126,2	+ 1,1
0,0	126,1	126,2	+ 0,1
0,0	127,8	126,2	— 1,6
0,0	126,6	126,2	— 0,4
3,25	130,1	128,9	— 1,2
5,0	131,5	130,3	— 1,2
9,55	133,7	134,0	— 0,3
12,5	136,1	136,3	+ 0,2
12,75	137,1	136,5	— 0,6
12,9	137,9	136,7	— 1,2
16,0	141,0	139,2	— 1,8
18,0	142,9	140,8	— 2,1
20,0	142,9	142,4	— 0,5
21,05	143,3	143,3	0,0
25,6	146,6	146,9	+ 0,3
29,1	149,6	149,8	+ 0,2
31,0	153,2	151,3	— 1,9
35,0	156,4	154,5	— 1,9
37,3	156,7	156,5	— 0,2
40,0	158,7	158,6	— 0,1
42,3	160,3	160,4	+ 0,1
45,75	163,6	163,2	— 0,4
49,0	168,1	165,9	— 2,2
51,8	167,6	168,1	+ 0,5
55,05	169,1	170,8	+ 1,7
60,0	175,4	174,8	— 0,6
60,55	173,4	175,2	+ 1,8
65,0	180,1	178,8	— 1,3
65,0	178,3	178,8	+ 0,5
71,1	183,5	183,7	+ 0,2
74,75	185,6	186,7	+ 1,1
78,5	190,7	189,7	— 1,0
80,0	188,7	190,9	+ 2,2
81,6	192,0	192,2	+ 0,2
86,35	194,6	196,1	+ 1,5
93,6	200,3	201,9	+ 1,6
100,7	205,6	207,7	+ 2,1
110,2	216,1	215,4	— 0,7
113,7	218,8	218,2	— 0,6
117,0	223,6	220,8	— 2,8
118,4	222,6	222,0	— 0,6
120,0	222,2	223,3	— 1,1
120,0	221,0	223,3	+ 2,3

DENSITÉ DE DIFFÉRENTES SOLUTIONS D'IODURE DE POTASSIUM.

QUANTITÉ DE KI EN 100 PARTIES.	DENSITÉS	
	D'APRÈS KREMERS.	D'APRÈS SCHIFF.
5	1,038	1,038
10	1,078	1,079
15	1,120	1,123
20	1,166	1,171
25	1,218	»
30	1,271	1,279
35	1,331	»
40	1,396	»
45	1,469	1,483
50	1,546	»
55	1,636	»
60	1,734	»

Le tableau suivant est dû à Kremers ; il donne l'augmentation de volume des différentes solutions d'iodure de potassium aux différentes températures, le volume à 19°,5 étant égal à 1.

VOLUMES DES SOLUTIONS DE KI A DIVERSES TEMPÉRATURES. A 19°,5 V = 1.

QUANTITÉ DE SEL EN 100 PARTIES D'EAU.	23 P, 2.	56 P, 1.	96 P, 6.	135P, 8.
Den	1,1856	1,3445	1,5144	1,6829
0°................	0,99422	0,99231	0,99127	?
19,5..	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40................	1,00843	1,00956	1,01016	1,01022
60..	1,01856	1,02017	1,02090	1,02085
80................	1,03039	1,03195	1,03247	1,03022
100................	1,04388	4,04500	1,04487	1,04376

Pour 1 gramme d'iodure de potassium dissous dans 100 grammes d'eau, le point de congélation se trouve abaissé de 0°,212 (Rüdorff).

L'alcool peut aussi dissoudre l'iodure de potassium, mais en proportion beaucoup moindre que l'eau.

A 12°,5, il se dissout dans cinq fois et demie son poids d'alcool dont la densité = 0,85, mais à la même température, il exige 39 à 40 parties d'alcool absolu pour se dissoudre. Dans l'alcool chaud, il se dissout en plus grande quantité, et, par le refroidissement, il cristallise en aiguilles (Baup).

De zéro à 18 degrés, 100 parties d'alcool de :

Densité...	0,9904	0,9851	0,9726	0,9665	0,9528	0,9390	0,9088	0,8464	0,8322
Dissolvent.	130,5	119,4	100,1	89,9	76,9	66,4	48,2	11,4	6,2

parties d'iodure de potassium. La solubilité croît avec la température pour les alcools aqueux (Gerardin).

L'iodure de potassium est déliquescent. Il produit un abaissement considérable de température en se dissolvant dans l'eau. Le froid ainsi produit peut aller jusqu'à — 24 degrés (Baup). 140 parties de ce sel dissous dans 100 d'eau abaissent la température de 10°,8 à — 11°,7, par conséquent de 22°,5 (Rüdorff).

M. Marignac a mesuré les chaleurs spécifiques des solutions d'iodure de potassium entre 20 et 51 degrés. Il a trouvé :

Formule.	Équivalent.	Chaleur spécifique.			Chaleur moléculaire.		
—	—	50Aq.	100Aq.	200Aq.	50Aq.	100Aq.	200Aq.
K^2I^2	332	0,71 3	0,8301	0,9063	881	1770	353

L'iodure de potassium KI absorbe pour se dissoudre dans $200H^2O^2$ environ vers 15° — 5^c,3 (Berthelot), — 5^c,2 (Favre), — 5,1 (Thomson). KI + 16HO absorbe — 4^c,0 (Favre).

Propriétés chimiques. — La chaleur de formation de l'iodure de potassium a été mesurée par Thomsen :

K + I dégage :

I étant gazeux.	
Sel solide.	Sel dissous.
—	—
+ 85^{Cal},4	+ 80^{Cal},1

I étant solide.	
Sel solide.	Sel dissous.
—	—
80^{Cal},0	+ 74^{Cal},7

Les dissolutions d'iodure de potassium sont toujours neutres même au contact d'air chargé de poussières et d'acide carbonique. Ce n'est que dans une atmosphère contenant de l'ozone qu'elles présentent une réaction alcaline (Houzeau).

L'ozone sec est sans action sur l'iodure de potassium sec (Engler et Nasse).

Plusieurs chimistes ont constaté qu'une solution d'iodure de potassium jaunissait sous l'influence de la lumière solaire, et arrivait au bout de peu de temps à contenir de l'iode libre. D'après M. Vidau, ce fait serait dû à la lumière seule et l'air n'interviendrait nullement dans le phénomène.

M. Battandier a été conduit, d'après ses nombreuses expériences, à admettre la nécessité de l'intervention de l'air; cette décomposition serait due à la lumière solaire et aux acides de l'air et principalement à l'acide carbonique.

L'eau oxygénée pure et neutre décompose l'iodure de potassium avec formation de potasse caustique et mise en liberté d'iode. Brodie, qui a signalé cette réaction, a montré qu'elle se produit encore, bien que plus lentement, dans les dissolutions étendues. Cette décomposition paraît due à un dédoublement de l'iodure de potassium, sous l'influence de l'eau, en bioxyde de potassium et acide iodhydrique qui, par leur action mutuelle, se transforment ensuite en potasse caustique et iode, d'après les équations suivantes :

$$\begin{aligned} KI &+ HO^2 = KO^2 + HI \\ KO^2 &+ HI = KI + HO + O \\ HI &+ O = HO + I \end{aligned}$$

La séparation de l'iode est plus rapide quand on acidifie préalablement la liqueur, l'eau oxygénée rencontrant alors l'acide iodhydrique tout formé (Veltzien).

M. Houzeau a constaté, de son côté, que l'iodure de potassium parfaitement neutre se colore en jaune par l'action de l'eau oxygénée. Il semble pourtant que l'eau oxygénée, chimiquement pure, n'exerce qu'une action insensible sur l'iodure de potassium parfaitement neutre. D'après M. Berthelot, la séparation d'iode qui se produit dans les liqueurs acides serait due à l'oxydation de l'acide iodhydrique déplacé par l'acide antagoniste. Il faudrait attribuer la coloration des liqueurs neutres à l'action préalable de l'acide carbonique de l'air ou à l'acide silicique des vases de verre.

Si l'on fait passer de la vapeur d'eau sur de l'iodure de potassium chauffé au rouge, il se dégage beaucoup d'acide iodhydrique et le résidu présente une réaction alcaline (Schindler).

L'iodure de potassium est décomposé par le chlore comme tous les autres iodures en donnant naissance à un dépôt d'iode qu'on peut reconnaître facilement à la propriété que possède ce corps de former avec l'amidon un composé bleu. Un excès de chlore, en présence d'une grande quantité d'eau, fait disparaître ce précipité et la liqueur se colore en jaune. Il se forme le composé KCl, ICl^3 (Filhol) (voy. plus haut, p. 45).

L'iodure de potassium réduit l'acide azoteux en bioxyde d'azote et de l'iode est mis en liberté (M. Béchamp). L'acide azotique décompose l'iodure de potassium avec séparation d'iode. Fondu avec du chlorate de potasse, l'iodure se convertit en iodate.

Dans une atmosphère d'acide sulfureux, l'iodure de potassium devient jaune ; exposé à l'air il redevient incolore. Une dissolution d'acide sulfureux produit le même effet, mais la coloration disparaît quand on chasse l'acide soit par la chaleur, soit par l'addition de potasse ou d'ammoniaque (Schönbein).

Les vapeurs d'acide sulfurique anhydre sont absorbées par l'iodure de potassium qui se colore en brun rougeâtre. Il se forme de l'acide sulfureux et du sulfate de potasse, et de l'iode est mis en liberté.

Si l'on fait agir de l'acide sulfurique concentré sur de l'iodure de potassium, il se dégage de l'acide sulfureux et sulfhydrique et il se dépose de l'iode. Du résidu l'eau sépare du soufre et de l'iodure de soufre. Si l'acide est étendu de

4 à 6 parties d'eau, il ne se dégage plus d'acide sulfhydrique, mais il se dépose encore de l'iode :

$$KI + 2SO^3 = KO,SO^3 + SO^2 + I.$$

Un mélange de parties égales de chlorure de sodium, d'iodure de potassium, de salpêtre et d'acide sulfurique forme du chlorure d'iode (Soubeiran).

Le permanganate de potasse transforme une solution neutre ou acide d'iodure de potassium en iodate de potasse (Hempel) :

$$KI + 2(KO,Mn^2O^7) = KO,IO^5 + 2KO + 4MnO^2.$$
(H. Rose.)

L'iodure de potassium est décomposé par un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse ; tout l'iode est mis en liberté et il se forme des sulfates de potasse et de manganèse.

Les acides acétique, azotique, oxalique, à la dose de 0,005, ne décomposent pas l'iodure de potassium pur en solution aqueuse saturée lorsque le liquide est à l'abri du contact de l'air, même au bout de plusieurs jours ; mais en présence de l'air une partie de l'iode est mise en liberté.

Quand on calcine l'iodure de potassium avec divers sels alcalins ou ammoniacaux (chlorures, sulfates, azotates, phosphates, borates), la majeure partie de l'iode est volatilisée (Vogel, Hemmet, Henry).

L'iodure de potassium est réduit par une solution concentrée de ferricyanure avec formation de ferrocyanure :

$$Fe^2Cy^6K^3 + KI = 2FeCy^3K^2 + I \text{ (Mohr).}$$

Quand on introduit de l'iode dans une solution concentrée de ferrocyanure de potassium, l'iode se dissout sous l'action de la chaleur et l'on obtient des cristaux jaune d'or de la combinaison $Fe^2Cy^6K^3,KI$ (Preuss).

Enfin, signalons l'existence de nombreux iodures doubles formés par l'union des iodures métalliques avec l'iodure de potassium.

Préparation. — I. L'iodure de potassium se prépare ordinairement en dissolvant l'iode dans la potasse. Il se forme dans cette réaction un mélange d'iodure et d'iodate de potasse :

$$6I + 6KO = KO,IO^5 + 5KI.$$

La dissolution de ces deux sels est évaporée à siccité et le résidu soumis à une température rouge, qui décompose l'iodate en oxygène et en iodure de potassium. Pour empêcher que le résidu ne contienne de la potasse libre et ne laisse dégager de l'iode, on peut ajouter un peu de charbon au mélange d'iodure et d'iodate (Freundt). On reprend le résidu par l'eau ou mieux par l'alcool à 95 degrés qui dissout l'iodure; on filtre ensuite la dissolution avant de l'évaporer.

L'alcali doit être dépourvu d'acide carbonique ; aussi doit-on employer des

solutions de potasse récemment préparées (Schindler, Reimann). Gmelin recommande d'employer des vases de verre, de porcelaine ou de fonte, qu'on remplit seulement à moitié et de ne pas chauffer trop fortement mais d'une façon persistante.

Mohr, au lieu d'employer du charbon comme Freundt, Orfila et Girault, se sert de sucre ou d'amidon. Il fait disparaître le restant d'iodate de potasse soit en ajoutant peu à peu de l'iodure de fer jusqu'à ce qu'une goutte du mélange précipite en noir par la potasse, soit en ajoutant de l'acide iodhydrique et faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré et finalement ajoutant de la potasse.

Dans une solution de potasse, neutralisée par l'iode, Turner fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à refus, puis il filtre pour séparer le soufre, fait bouillir et neutralise soit par l'acide iodhydrique, soit par la potasse.

Le soufre qui s'est déposé a entraîné un peu d'iode, et l'iodure de potassium qui s'est formé est jaune par suite d'une petite quantité de soufre qu'il renferme (Schindler).

II. Fuchs chauffe un mélange intime de 100 parties d'iode, 240 d'eau, 75 de carbonate de potasse et 30 grammes de fer, jusqu'à ce que tout l'acide carbonique ait disparu, puis il évapore la liqueur et laisse reposer dans un endroit chaud pour que tout le fer s'oxyde. Il chauffe ensuite au rouge sombre et neutralise la liqueur alcaline par l'acide iodhydrique.

Un autre procédé de préparation consiste à faire chauffer de l'iode avec un léger excès de fer en présence de l'eau et à décomposer par le carbonate de potasse l'iodure de fer qui s'est formé. Il se précipite du carbonate de fer qu'on sépare par la filtration, et il ne reste plus qu'à faire cristalliser l'iodure de potassium en concentrant la dissolution (Baup). Girault recommande l'emploi du zinc au lieu de celui du fer.

Baup et Caillot emploient un mélange de 2 parties d'iode, 1 partie de limaille de fer et 10 parties d'eau ; Schindler, 4 parties d'iode, 1 partie de fer et 20 parties d'eau. Le Royer et Dumas forment une solution d'iodure de zinc par le mélange intime d'iode, de zinc et d'eau et la traitent par le carbonate de potasse. D'après Hermann et Wendt, le carbonate de protoxyde de zinc entraîne toujours en se déposant une petite quantité d'iode.

III. Liebig prépare l'iodure de potassium en décomposant l'iodure de calcium par le sulfate de potasse.

L'iodure de calcium est préparé en ajoutant un lait de chaux à une liqueur obtenue en délayant du phosphore amorphe dans de l'eau et y ajoutant de l'iode jusqu'à ce que la solution présente une coloration d'un brun foncé. On filtre, on lave et l'on ajoute à la liqueur une solution bouillante de sulfate de potasse dans l'eau. On laisse reposer le tout pendant six heures. On décante, on lave et l'on extrait le résidu de sulfate de chaux. On concentre la liqueur et l'on ajoute du carbonate de potasse pour précipiter une petite quantité de sulfate de chaux. On obtient par évaporation de l'iodure cristallisé. D'après W. Squire, les cristaux présentent généralement une teinte rougeâtre. On les décolore en les soumettant à une nouvelle cristallisation. Liebig obtient encore de l'iodure pur en décomposant l'iodure de baryum par le carbonate de potasse.

IV. Taddie prend une dissolution alcoolique d'iode et y ajoute une dissolution

étendue de monosulfure de potassium. L'iodure de potassium formé est coloré en brun; aussi Fau prend-il une solution composée de 1 partie d'iode et 6 parties d'eau, qu'il décolore par le sulfure de potassium. L'iodure ainsi obtenu renferme toujours du soufre ou d'autres impuretés (Schindler).

V. Sérullas chauffe un mélange intime de 2 parties d'antimoine en poudre et 5 parties d'iode, pulvérise l'iodure d'antimoine formé et le jette dans de l'eau chaude, qui transforme les 2/3 de l'iode en acide iodhydrique, décante, fait bouillir l'oxyiodure d'antimoine avec un excès de carbonate de potasse, qui s'empare de l'iode. Il filtre et neutralise la liqueur alcaline par l'acide iodhydrique obtenu précédemment.

On peut encore faire réagir l'iode sur l'antimoniure de potassium. On verse dans une solution d'iode dans 12 parties d'alcool, de l'antimoniure de potassium jusqu'à ce que la liqueur soit complètement décolorée, on filtre et l'on évapore jusqu'à cristallisation.

VI. L'iodure cuivreux du Pérou donne faiblement de l'iodure de potassium. On le transforme d'abord en sulfure de cuivre en le mettant en suspension dans de l'eau, acidulée par HCl, et en y faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré. Après décantation, on se débarrasse de l'excès d'hydrogène sulfuré par l'iodure de potassium, puis on neutralise par la potasse pure ou le bicarbonate de potassium. On fait ensuite évaporer la solution d'iodure de potassium, on la sépare du soufre libre qu'elle renferme et on la fait cristalliser.

Ce procédé est économique et facile à appliquer en grand (Langbein).

VII. On peut encore obtenir l'iodure de potassium en neutralisant une solution aqueuse d'acide iodhydrique par de la potasse pure ou du carbonate de potasse, puis évaporant (Le Royer et Dumas, Pettenkofer).

Fabrication industrielle. — I. Dans les usines qui exploitent les cendres de varechs, on fabrique en grand l'iodure de potassium en traitant l'iode, précipité et bien lavé, par la potasse. On évapore le mélange d'iodure et d'iodate à siccité, puis on calcine dans un creuset en fonte à la température rouge. La masse refroidie est dissoute dans l'eau et la solution filtrée concentrée à 65 degrés Baumé. L'iodure de potassium se dépose peu à peu en cristaux cubiques blancs, diaphanes et volumineux, si la solution est très légèrement alcaline et la masse de liquide considérable; on fait égoutter ces cristaux dans des entonnoirs, puis on les fait dessécher, étendus sur des plateaux en tôle vitrifiée, dans une étuve où la température du courant d'air est maintenue de 120 à 125 degrés. On change fréquemment les cristaux de place afin de prévenir leur adhérence; l'évaporation de l'eau interposée rend les cristaux sensiblement opaques et d'un blanc mat.

L'iodure de potassium ainsi obtenu renferme du carbonate de potasse et de l'iodure de potassium ioduré. Pour le purifier, on fait passer dans sa solution aqueuse un courant d'acide sulfhydrique qui, unissant l'iode à l'hydrogène, forme de l'acide iodhydrique. Si, après avoir fait bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré, il restait du carbonate de potasse, il faudrait le saturer très exactement par de l'acide iodhydrique pur et se garder d'ajouter le moindre excès de cet acide très instable qui, au contact de l'air, donnerait de l'eau et de l'iode.

Après une saturation très exacte, il ne reste qu'à concentrer le liquide, laisser cristalliser une ou deux fois, puis égoutter les cristaux (Payen).

L'iodure de potassium pur est sans action sur le papier de tournesol rougi par les acides, et ne doit pas donner de coloration jaune immédiate par l'addition d'un léger excès d'acide acétique ou sulfurique (Payen).

II. On peut encore l'obtenir industriellement par le procédé suivant :

Dans un four spécial à air, on évapore les eaux mères à 45 degrés Baumé, résidus de la fabrication des chlorures et sulfates de potassium de varechs; les sels provenant de l'évaporation sont soumis dans le même four, jusqu'à désulfuration complète, à un grillage ménagé, en présence d'un courant d'air; l'opération se passe sans la moindre déperdition d'iode. Il est nécessaire d'arrêter la calcination aussitôt qu'on a complètement oxydé les composés thioniques.

Le salin ainsi obtenu est concassé et soumis à un lessivage méthodique, à l'eau froide, dans un petit appareil de Shanks; la lessive, très chargée d'iodures, est amenée à simple dessiccation dans un four à chauffage supérieur, et fournit ainsi un nouveau salin très blanc, beaucoup plus riche en iodures que le premier; il en contient jusqu'à 50 pour 100. Ce salin, réduit en poudre, est introduit dans un grand digesteur (omnium Dorvault), fonctionnant tantôt comme extracteur, tantôt comme appareil distillateur. Dans ce digesteur, il subit un lessivage continu à l'alcool chaud (3/6 du commerce), qui dissout seulement les iodures; les iodures enlevés au salin pendant l'opération s'accumulent dans la partie aqueuse de l'alcool resté dans la cucurbite de l'appareil; quand l'épuisement de la masse en traitement est terminé, l'alcool est complètement régénéré par distillation dans le même appareil.

On obtient ainsi un mélange d'iodures de potassium et de sodium dans les proportions suivantes :

Iodure de potassium...........	34,00
— de sodium.............	66,00
	100,00

Après avoir dosé la quantité d'iodure de sodium contenue dans le mélange salin obtenu après la distillation de l'alcool, on ajoute à la solution aqueuse saturée de ce salin, une quantité équivalente de carbonate de potasse, en solution saturée, puis le mélange des deux solutions est soumis au barbottage d'un courant refroidi d'acide carbonique, provenant des fourneaux de la fabrique. Lorsque la bicarbonation est complète, les cristaux de bicarbonate de soude sont séparés des eaux mères à l'aide d'un filtre à vide ou d'un filtre-presse : les eaux filtrées ne contiennent qu'une grande quantité d'iodure de potassium, et une petite quantité de bicarbonate de soude, qu'on transforme en chlorure de sodium par l'acide chlorhydrique, employé sans excès et exempt de chlore. On sépare ensuite le chlorure et l'iodure par évaporations et cristallisations successives. Pour obtenir de l'iodure pur, il suffit de traiter le produit brut par l'alcool et de faire cristalliser (Allary et J. Pellieux).

III. M. Sonstadt a pris un brevet en Angleterre pour la préparation suivante de l'iodure de potassium :

Il opère sur les eaux mères provenant du traitement des algues marines ou de la soude.

Lorsque la solution est débarrassée du sulfate, on ajoute de l'alcali caustique ou du carbonate de soude en certaines proportions, puis on y fait passer un courant de chlore jusqu'à ce que l'iode soit transformé en iodate.

Ce dernier, ainsi que la totalité des sulfates, est précipité par un sel de baryte à l'état insoluble. Ce précipité, traité par une solution de sulfate de potasse, donne du sulfate de baryte et de l'iodate de potasse.

La solution d'iodate évaporée et calcinée avec du charbon de bois ou de la sciure, produit de l'iodure de potassium.

On peut encore employer pour transformer l'iode en iodate soit du permanganate de potasse ou de soude, soit l'hypochlorite de chaux. Avec ce dernier agent, il se produit de l'iodate de chaux insoluble, ce qui dispense de se servir de chlorure de baryum. Le sel insoluble de chaux est traité comme l'iodate de baryte par le sulfate de potasse.

Pour isoler l'iodure de potassium des eaux mères alcalines, on peut encore employer l'électrolyse comme moyen oxydant. Enfin on peut se servir du chlorate de potasse ou de soude pour transformer l'iodure en iodate. Le brome restant dans les eaux mères après la séparation de l'iode, est isolé en suivant le même procédé qui a servi à séparer l'iode. Cette marche devra pourtant être modifiée si l'on s'est servi pour l'oxydation du bromure, soit de l'électrolyse, soit du permanganate de potasse.

Essai de l'iodure de potassium. — L'iodure de potassium qu'on trouve dans le commerce est quelquefois falsifié avec du chlorure de potassium. On reconnaît la présence de ce dernier sel en précipitant une dissolution de l'iodure supposé impur par un léger excès d'azotate de palladium, qui forme de l'iodure de palladium insoluble. La liqueur filtrée est réunie aux lavages du précipité et est traitée par l'azotate d'argent, qui précipite le chlore à l'état de chlorure d'argent insoluble.

Lorsqu'on distille avec de l'acide sulfurique de l'iodure de potassium préalablement mêlé à une petite quantité de bichromate de potasse et qu'on reçoit les produits volatils dans une dissolution de potasse, la liqueur reste incolore, lorsque ce sel est pur, et se colore en jaune s'il est mêlé à du chlorure de potassium.

La présence des chlorures peut encore être reconnue dans l'iodure de potassium en précipitant sa dissolution par l'azotate d'argent ammoniacal. L'iodure d'argent est seul précipité; la liqueur filtrée et saturée par un excès d'acide azotique, laisse déposer le chlorure d'argent, dont le poids fait connaître la proportion de chlorure de potassium qui se trouvait dans l'iodure.

Quelquefois aussi l'iodure de potassium est mêlé avec du carbonate de potasse ou même avec de la potasse caustique. Pour constater la présence de la potasse libre dans l'iodure de potassium, on introduit dans ce sel une petite quantité d'iode qui se dissout sans coloration si l'iodure contient de la potasse. Pour reconnaître le carbonate de potasse dans un iodure, on mêle l'iodure avec du

lait de chaux, on filtre la liqueur et l'on y ajoute de l'iode qui se dissout sans produire de coloration.

Comme l'iodure de potassium exempt de potasse se colore en brun en dissolvant de l'iode, l'iode employé pour constater la présence de la potasse libre dans l'iodure de potassium doit toujours être ajouté en très petite quantité.

On constate la présence du bromure de potassium dans l'iodure de potassium en décomposant ce sel par l'eau de chlore. L'iode est déplacé d'abord et le brome se sépare en dernier lieu; en agitant, dans un tube, le mélange avec de l'éther, on voit se former à la partie supérieure une couche d'un jaune orangé, produite par la dissolution du brome dans l'éther.

BIIODURE DE POTASSIUM (?), KI^2.

Préparation. — On l'obtient, d'après Baup, en faisant macérer de l'iode en excès dans une dissolution d'iodure de potassium, jusqu'à ce que l'iode cesse de se dissoudre. Plus la dissolution est étendue, plus la réaction se fait avec lenteur. La liqueur devient d'un brun foncé.

L'iodure de potassium ioduré ainsi obtenu en faisant dissoudre 3 parties d'iode dans 4 parties d'iodure de potassium, est une véritable combinaison chimique, très instable. C'est un biiodure de potassium. En effet, suivant qu'on le fait agir sur un sel dont le métal forme avec l'iode un ou plusieurs composés définis, il se forme un iodure mélangé à de l'iode libre ou un iodure plus avancé que le protoiodure.

Ainsi, si l'on précipite le nitrate de plomb par le biiodure de potassium, il se forme un précipité noir d'un iodure ayant pour formule PbI^2.

Si l'on dissout moins de 3 parties d'iode dans 4 parties d'iodure de potassium, on a un mélange de biiodure et d'iodure; en effet, avec l'acétate de plomb on a un mélange de biiodure et d'iodure de plomb qu'on peut séparer par filtration.

Le protonitrate de mercure donne immédiatement le précipité écarlate de biiodure de mercure (Antony Guyard).

Le biiodure de potassium produit un abondant précipité d'iodoforme dans l'alcool méthylique pur et légèrement alcalinisé, tandis que dans les mêmes conditions l'alcool éthylique n'en fournit pas. C'est l'inverse de la réaction bien connue de l'iode libre et de l'alcool éthylique.

L'ensemble de ces réactions tend à démontrer que l'iodure de potassium ioduré contient un composé défini différent de l'iodure normal KI. Mais rien ne prouve que cette combinaison corresponde au biiodure KI^2 et qu'on doive la distinguer du triiodure de Johnson.

TRIIODURE DE POTASSIUM, KI^3.

Une dissolution de 100 parties d'iodure de potassium dans 200 parties d'eau peut dissoudre 153 parties d'iode. La dissolution, qui est noire ou d'un bleu noirâtre, paraît d'un rouge foncé, quand on la regarde par transparence, et

douée d'un éclat presque métallique lorsqu'on la voit par réflexion. On peut mêler la liqueur avec une quantité d'eau égale à une fois et demie du poids de l'iodure sans qu'elle soit décomposée; mais, si on l'étend davantage, il se précipite de l'iode en lamelles cristallines, tandis qu'il reste du biiodure dans la dissolution. L'analyse de la liqueur montre que pour un équivalent d'iodure de potassium il s'est dissous deux équivalents d'iode; ce qui conduit à la formule KI^3.

Le sulfure de carbone n'enlève que des traces d'iode à une solution d'iodure ioduré de potassium. Une solution alcoolique d'iodure de potassium enlève l'iode à sa solution dans le sulfure de carbone (Jörgensen).

Le mercure décolore la solution aqueuse d'iodure ioduré de potassium et donne un dépôt d'iodure mercureux. Avec la solution alcoolique KI^3, il ne se sépare pas du tout d'iodure mercureux, s'il n'y a pas excès d'iode (Jörgensen).

Le triiodure de potassium s'obtient en saturant d'iode une solution alcoolique d'iodure de potassium pur et évaporant sur l'acide sulfurique. Il se sépare d'abord des cristaux cubiques d'iodure de potassium, colorés par l'iode, puis des prismes brillants ressemblant à l'iode et qui constituent le triiodure KI^3. Il est très déliquescent, l'eau le décompose en iodure et iode libre. On peut le faire recristalliser dans l'alcool. Il cristallise en long prismes presque noirs, brillants. La densité des cristaux de triiodure est égale à 3,498 (Johnson).

M. Berthelot a trouvé que la formation du triiodure, rapportée à l'état solide du composant et du composé, répond à un phénomène thermique sensiblement nul. Mais, si l'on rapporte la réaction à l'iode gazeux, on trouve :

$$KI \text{ solide} + I^2 \text{ gaz} = KI^3 \text{ solide, dégage vers } 0^\circ + 10^{Cal},8.$$

La dissolution de I^2 dans l'iodure de potassium absorbe $-0^{Cal},78$; c'est le quart de la chaleur de fusion de l'iode. Cette quantité diminue avec la dilution de l'iodure. Avec une liqueur renfermant $KI + 110\,H^2O^2$, la dissolution de I^2 (en présence de $12\,KI$), absorbe $-0,26$.

ARSÉNITE D'IODURE DE POTASSIUM, $KI,3\,AsO^3$.

L'iodure de potassium se combine directement avec l'acide arsénieux pour former l'arsénite d'iodure de potassium $KI,3\,AsO^3$. On l'obtient en faisant bouillir, soit une dissolution d'iodure de potassium avec de l'acide arsénieux, soit de l'arsénite de potasse avec de l'iode. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche, soluble dans 20 fois son poids d'eau bouillante et 40 fois son poids d'eau froide. Il se décompose à 380 degrés en dégageant de l'acide arsénieux (M. Emmet).

La dissolution bouillante de ce composé, mélangée à de l'alcool chaud, et soumise ensuite à l'action d'un courant d'acide carbonique, donne une pellicule saline, tandis que la liqueur devient sirupeuse et susceptible de faire effervescence au contact des acides. Par une concentration convenable, ce liquide laisse

déposer un produit cristallin représenté par la formule KI,3 (KO, AsO^3, HO). Les trois équivalents d'eau ne sont pas chassés par une température de 330 degrés; à une température plus élevée, le sel se décompose complètement, l'eau se dégage d'abord, puis il se développe des vapeurs d'arsenic ; si l'opération se fait en présence de l'air, on remarque en même temps des vapeurs d'iode et un peu d'acide arsénieux parmi les produits volatils ; le résidu se compose d'iodure de potassium et d'arséniate de potasse. Ce composé est très soluble dans l'eau et l'alcool ; la dissolution aqueuse, traitée par l'acide sulfurique concentré, produit un précipité rouge d'iodure d'arsenic (Horms).

FLUORURE DE POTASSIUM, KFl.

Propriétés. — Le fluorure de potassium est blanc. Il est inodore ; sa saveur est salée et âcre. Sa réaction est alcaline. Sa densité est 2,454 (Boedecker). Le fluorure de potassium KFl absorbe 3^{Cal},1 pour se dissoudre dans 200 H^2O^2 environ vers 15 degrés (Favre). Il est déliquescent et très soluble dans l'eau. Il est insoluble dans l'alcool (Berzelius), mais il se dissout dans l'alcool faible et légèrement dans les solutions aqueuses d'acétate de potasse (Stromeyer). Sa dissolution dans l'eau cristallise difficilement ; on obtient par l'évaporation une liqueur concentrée qui se maintient fluide tant qu'elle est chaude, mais qui se prend en masse par le refroidissement. Si l'on évapore ce sel dans des vases très plats à une température de 35 à 40 degrés, on peut obtenir des cristaux qui sont des cubes ou des prismes rectangulaires à quatre pans avec une croix diagonale, et qui prennent souvent la forme de trémies. Ces cristaux sont anhydres. Si on le dissout dans très peu d'eau, le sel dégage de la chaleur et se prend par le refroidissement en cristaux renfermant 38,336 pour 100 d'eau, et ayant pour formule KFl,4HO (Rose). Ce sel est identique avec celui qu'a obtenu M. Fremy et auquel il a assigné la même formule. On peut encore l'obtenir hydraté, en longs cristaux filiformes, en le précipitant par l'alcool d'une solution aqueuse concentrée (Rose).

Il fond au-dessus du rouge et est indécomposable par la chaleur. Il ne peut pas être évaporé dans les vases de verre ou de porcelaine, car il attaque la silice.

M. Guntz a mesuré la chaleur de formation du fluorure de potassium. Il a trouvé pour le fluorure anhydre :

KHO^2 solide + HFl liquide, dégage + 30^{Cal},98
KHO^2 solide + HFl gaz — + 38^{Cal},22

et pour l'hydrate KFl,4HO :

KHO^2 solide + HFl liquide, dégage + 34^{Cal},17
KHO^2 solide + HFl gaz — + 41^{Cal},41

On voit que la chaleur de formation du fluorure de potassium, à partir de l'hydrure gazeux (+38,2), est inférieure à celle du chlorure (+49,2).

L'acide fluorhydrique, mêlé en proportions croissantes à une dissolution de fluorure de potassium, donne lieu aux absorptions suivantes :

KF (1 éq. = 2 kil.) agissant sur			HFl (1 éq. = 2 kil.)	absorbe	— 0,33
KF	—	—	5/2 HFl	—	— 0,51
KF	—	—	5 HFl	—	— 0,78

Cette augmentation dans la quantité de chaleur absorbée indique un accroissement dans la proportion du fluorhydrate de fluorure de potassium, proportion qui est limitée par l'action décomposante de l'eau.

En ajoutant des équivalents successifs de fluorure neutre à une dissolution de l'hydracide, M. Guntz a trouvé :

HFl (1 éq. = 2 kil.) agissant sur			KFl (1 éq. = 2 kil.)	absorbe.		— 0,33
HFl	—	—	5/2 KFl	—	—	— 0,36
HFl	—	—	5 KFl	—	—	— 0,54

La présence d'un excès de sel neutre tend donc à accroître la proportion de sel acide mais moins rapidement qu'un excès de HFl, conformément aux phénomènes observés par M. Berthelot pour le bisulfate de potasse (voy. p. 125).

L'acide chlorhydrique décompose partiellement l'acide fluorhydrique uni à la potasse. C'est la formation du fluorhydrate de potassium qui sert de pivot à la réaction et détermine le sens du phénomène. Si l'on examine, en effet, les quatre réactions possibles :

2 HFl gaz + 2 KCl sol.	=	2 KFl sol. + 2 HCl gaz..........	$-22^{Cal},0$
— —	=	KFl,HFl sol. + KCl sol. + HCl gaz.	$+10^{Cal},0$
2 HCl gaz + 2 KFl sol.	=	2 KCl sol. + 2 HFl gaz..........	$+22^{Cal},0$
— —	=	HFl,KFl sol. + KCl sol. + HCl gaz.	$+32^{Cal},0$

on voit de suite que le maximum thermique correspond à la formation de fluorhydrate de fluorure.

L'expérience a confirmé cette prévision. En faisant agir à chaud l'acide chlorhydrique gazeux sur le fluorure de potassium, ce fluorhydrate, d'abord formé, se dissocie, en dégageant HFl ; une nouvelle portion de fluorure se transforme en chlorure et fluorhydrate, et l'action se continue jusqu'à transformation totale du fluorure en chlorure. Inversement, l'acide fluorhydrique gazeux change le chlorure de potassium en fluorhydrate de fluorure avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Voici les calculs relatifs aux réactions des acides dissous sur les sels anhydres et séparés de l'eau :

2 HFl dissous + 2 KCl sol.	=	2 HCl dissous + 2 KFl dissous, dégage	$-10^{Cal},4$
— —	=	2 HCl dis. + 2 KCl sol. + KF,HF sol.	$+4^{Cal},9$
2 HCl dissous + 2 KFl sol.	=	2 HFl dissous + 2 KCl solide........	$+10^{Cal},4$
— —	=	HCl dissous + KCl sol. + KH,HF sol.	$+14^{Cal},8$

On voit que c'est encore la formation du fluorhydrate de fluorure de potassium qui correspond au maximum thermique.

MM. Berthelot et Guntz ont étudié les équilibres entre l'acide fluorhydrique et l'acide chlorhydrique, en faisant varier successivement chacun des composants qui interviennent dans la réaction. Voici les résultats de leurs expériences :

1° *Excès de fluorure alcalin.*

HCl (1 éq. = 2 lit.)	+ KFl (1 éq. = 2 lit.) vers 8°....	− 2,18
—	+ 2KFl........................	− 2,65
—	+ 4KFl........................	− 2,60

2° *Excès de chlorure alcalin.*

HFl + KCl....................................	+ 0,17
HFl + 2KCl....................................	+ 0,25
HFl + 4KCl....................................	+ 0,34

3° *Excès d'acide fluorhydrique.*

KCl + HFl....................................	+ 0,17
KCl + 2HFl....................................	+ 0,21

4° *Excès d'acide chlorhydrique.*

KFl + HCl....................................	− 2,18
KFl + 2HCl....................................	− 2,32
KFl + 4HCl....................................	− 2,30

Il y a concordance parfaite entre ces résultats expérimentaux et les nombres théoriques. Dans tous les cas, l'équilibre est réglé par la formation du fluorhydrate de fluorure de potassium et le degré de sa dissociation en présence de l'eau.

L'acide sulfurique concentré décompose à froid le fluorure de potassium en mettant l'acide fluorhydrique en liberté.

Un grand nombre d'acides organiques, tels que les acide gras, l'acide benzoïque, les acides succinique, malique, tartrique, citrique, déplacent partiellement l'acide fluorhydrique du fluorure de potassium ; il y a formation simultanée d'un sel organique de potasse et de fluorhydrate de fluorure (Borodine).

Berzelius a décrit un fluorure double de tellure et de potassium KFl^3Te^2. Il se présente sous la forme d'aiguilles incolores et allongées.

Le fluorure de potassium forme un grand nombre de fluorures doubles, connus sous le nom de fluosels. Ils ont été étudiés avec beaucoup de soin par M. Marignac. Leurs rapports d'isomorphisme en font une classe de composés très importante au point de vue de l'équivalent des métaux et de leur place dans la série des éléments.

Préparation. — On obtient le fluorure de potassium en saturant incomplètement par de l'acide fluorhydrique du carbonate de potasse en dissolution, dans une capsule de platine ou d'argent (Gay-Lussac et Thénard). On filtre la

liqueur pour se débarrasser du fluosilicate qui a pu se former, puis on évapore et on calcine pour chasser l'excès d'acide.

Le meilleur procédé de préparation du fluorure neutre consiste à calciner, dans un vase de platine, le fluorhydrate de fluorure de potassium; le résidu est repris par l'eau et la liqueur est évaporée dans le vide; on obtient ainsi un sel qui cristallise en longs prismes. Les cristaux sont déliquescents, possèdent une réaction alcaline et contiennent de l'eau de cristallisation; ils entrent en fusion lorsqu'on les chauffe et donnent en se desséchant un résidu cristallin qui est formé par l'agglomération de très beaux cubes (Fremy).

FLUORHYDRATE DE FLUORURE DE POTASSIUM, KFl,HFl.

Propriétés. — Ce sel se présente d'ordinaire sous forme d'une masse solide, formée de larges lames enchevêtrées. Il cristallise dans le système cubique, mais la forme varie suivant les conditions de la cristallisation. Ainsi, la solution évaporée dans un vase plat abandonne le sel en tables carrées; si le vase est profond et que l'évaporation soit lente, on obtient des cubes.

Le fluorhydrate de potassium est très soluble dans l'eau pure, difficilement dans l'eau saturée d'acide fluorhydrique. Il est soluble dans l'alcool étendu, insoluble dans l'alcool fort, qui le précipite de ses solutions aqueuses saturées. A l'état dissous, il est partiellement dissocié, à la façon du bisulfate de potasse. M. Guntz a évalué cette dissociation par des mesures thermiques. Il a trouvé que :

1 éq. de KF,HFl	(2 éq. par lit.)	amené à 1 éq. = 1 lit. dégage.		— 0,225
—	(1 éq. = lit.)	—	1 éq. = 2 lit........	— 0,080
—	(1 éq. = lit.)	—	1 éq. = 4 lit........	+ 0,00

En admettant que la formation du fluorhydrate de fluorure dissous correspond à une absorption de chaleur, on voit que la dose de sel existant réellement diminue avec la dilution.

Au contraire, en ajoutant des équivalents successifs d'acide fluorhydrique au fluorure de potassium dissous, on voit l'absorption de chaleur croître avec la proportion d'acide. De même l'addition de proportions croissantes de fluorure neutre à l'acide fluorhydrique produit une variation correspondante de la chaleur absorbée (voy. p. 65).

Ainsi, la présence d'un excès de l'un ou de l'autre des composants augmente la proportion du sel acide, résultat comparable aux lois de l'éthérification de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles.

Chauffé au rouge, le sel fond en dégageant de l'acide fluorhydrique ; le résidu est du fluorure de potassium pur. Cette propriété l'a fait utiliser par M. Fremy comme fondant pour l'attaque des silicates. Il peut remplacer avantageusement l'acide fluorhydrique dans l'analyse.

Préparation. — Le fluorhydrate de fluorure de potassium s'obtient aisément en ajoutant un excès d'acide fluorhydrique à du fluorure de potassium et évapo-

rant dans un vase de platine. D'après Borodine, ce sel se forme encore quand on chauffe du fluorure neutre de potassium avec de l'acide acétique ou une dissolution alcoolique d'acide benzoïque.

Ainsi préparé, le fluorhydrate a une réaction très acide. Mais, si l'on prend soin de l'abandonner pendant quelques jours dans le vide sec, il n'attaque plus que très lentement les flacons de verre où on le conserve.

FLUOBORATE DE POTASSE, KFl,BoO^3.

Propriétés.— C'est une poudre cristalline brillante (système orthorhombique). On obtient les cristaux les plus nets par l'évaporation de la solution aqueuse (Stolba). Il a une saveur amère, nullement acide, et ne rougit point le papier de tournesol. 100 parties d'eau froide en dissolvent 1 p. 42 (Berzelius). A 20 degrés, 223 parties d'eau n'en dissolvent qu'une partie ; à 100 degrés, il se dissout dans 16 fois son poids d'eau. Il se dépose par le refroidissement des cristaux qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation (Berzelius). Ce sel est un peu plus soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque (Rose). Il est insoluble dans une dissolution d'acétate de potasse contenant 20 pour 100 d'eau. Il est insoluble dans l'alcool à la température ordinaire (Rose), un peu dans l'alcool bouillant (Berzelius). Il a pour densité à zéro 2,498 à 2,524 (Stolba).

Le fluoborate de potasse est soluble dans une dissolution d'ammoniaque ; mais la liqueur, soumise à l'ébullition, laisse déposer par le refroidissement le sel de potasse non altéré : ce caractère peut servir à le distinguer du fluosilicate de potasse qui est décomposé par l'ammoniaque.

Les carbonates alcalins dissolvent, à la température de l'ébullition, le fluoborate de potasse, sans dégager d'acide carbonique ; la potasse bouillante le dissout également et, par le refroidissement de la liqueur, ce sel se dépose sans avoir éprouvé aucun changement. Lorsqu'on ajoute de l'acide borique à une dissolution de fluorhydrate de fluorure de potassium, la liqueur présente une réaction alcaline : il se précipite du fluoborate de potasse, et la dissolution retient une certaine quantité de fluorure de potassium qui produit cette réaction alcaline (Berzelius).

La solution récente du fluoborate de potasse est neutre au tournesol, mais, après quelque temps, elle manifeste une réaction acide ; si on la neutralise alors exactement par une solution alcaline, elle redevient acide après un certain temps ; ce phénomène se renouvelle plusieurs fois. A chaud, la décomposition est plus rapide. On ne peut attribuer ce fait à la silice, car la réaction a lieu aussi bien dans un vase de platine que de verre. Il est probable que le sel se décompose en fluorure de potassium et acide fluoborique libre ; pendant l'évaporation, ces corps s'unissent de nouveau pour régénérer le fluoborate.

Le fluoborate de potasse, introduit dans la flamme incolore d'un brûleur de Bunsen, lui communique des colorations très caractéristiques, d'abord une couleur verte magnifique, puis, après diverses teintes intermédiaires, le violet pur des sels de potasse (Stolba).

Soumis à l'action de la chaleur, il entre en fusion et en ébullition au-dessous

du rouge et dégage du fluorure de bore. Il faut, pour décomposer complètement le fluoborate de potasse, une température très élevée ; quand on fait rougir ce sel dans un creuset de platine, le fluorure de bore, sous l'influence de l'humidité atmosphérique, se décompose et abandonne de l'acide borique qui se dépose sur les bords du couvercle du creuset.

Les cristaux non complètement desséchés décrépitent par la chaleur, dégagent de l'eau et de l'acide fluoborique. Ils fondent avant le rouge en une masse claire comme de l'eau et se décomposent complètement quand on élève la température. Il se dégage du fluorure de bore et il reste du fluorure de potassium (Berzelius).

Le fluoborate de potasse est attaqué très difficilement par l'acide sulfurique ; cependant, à l'aide de la chaleur, cet acide le décompose. Il se dégage d'abord du fluorure de bore, et ensuite il distille un mélange d'acide fluoborique liquide et d'acide fluorhydrique.

L'acide fluosilicique décompose le fluoborate en fluosilicate et acide fluoborique.

Si l'on fait agir à chaud une solution chlorhydrique de silice sur le fluoborate en solution aqueuse, il se dépose du fluosilicate de potasse (Stolba).

Le fluorure de potassium fondu dissout facilement l'acide borique anhydre dans les proportions de 2 éq. de KFl pour 1 éq. de BoO^3, et, par le refroidissement, se prend en une masse porcelanique, striée par endroits. Si l'on fond ce composé avec un excès d'acide borique, la masse devient vitreuse, mais n'est pas davantage homogène. Le premier corps obtenu est plus facilement fusible que ses composants ; il se dissout à peine, même après plusieurs heures, dans l'alcool bouillant. L'eau n'en sépare pas d'acide borique. Il a probablement la composition suivante : KFl,BoO^3. Par la fusion avec le carbonate de potasse, il se dégage de l'acide carbonique et il se forme une masse radiée, cristalline, qui paraît avoir la composition suivante : KO,KFl,BoO^3.

$$KFl,BoO^3 + KO,CO^2 = CO^2 + KO,KFl,BoO^3.$$

(Schiff).

Préparation. — I. Pour préparer le fluoborate de potasse, on prend le liquide acide obtenu en faisant digérer à chaud pendant quelques heures du fluorure de calcium avec de l'acide borique et de l'acide chlorhydrique, traitant par l'eau et filtrant. On l'additionne d'une solution d'azotate ou de chlorure de potassium saturée à chaud, aussi longtemps qu'il se forme un précipité. On recueille celui-ci, on le lave et on l'exprime. On le délaye de nouveau dans de l'eau et on le lave, puis, après une nouvelle expression, on le fait cristalliser dans de l'eau bouillante additionnée d'ammoniaque. On répète au besoin cette opération (Stolba).

II. On peut encore l'obtenir en versant goutte à goutte de l'acide fluoborique dans une dissolution de fluorure de potassium ou même dans la dissolution d'un autre sel de potasse neutre. Le fluoborate se précipite sous la forme d'une masse gélatineuse transparente qui, traversée par la lumière, prend les couleurs vives de l'arc-en-ciel si la liqueur contient un excès d'acide.

Recueilli sur un filtre, il perd sa transparence, et, quand on le comprime encore humide, il produit un bruit semblable à celui que l'amidon fait entendre lorsqu'on y appuie le doigt. Après la dessiccation, il forme une poudre farineuse, très fine et blanche.

La dissolution dans un excès d'acide fluorhydrique, de 100,2 parties de bicarbonate de potasse et 61,8 d'acide borique cristallisé abandonne par l'évaporation du fluoborate de potasse pur, tandis que l'excès d'acide borique reste dans les eaux mères (Berzelius):

$$KO,HO,2CO^2 + BoO^3, 3HO + 4HFl = KFl,BoFl^3 + 2CO^2 + 8HO.$$

III. Un autre mode de préparation consiste à chauffer de l'acide borique et de l'acide hydrofluosilicique avec du carbonate de potasse (Stolba).

IV. Gay-Lussac et Thénard l'obtenaient en faisant agir à chaud l'acide fluoborique sur le potassium.

FLUOSILICATE DE POTASSE, $KFl,SiFl^2$.

Propriétés. — L'hydrofluosilicate de potasse gélatineux retient, après avoir été complètement égoutté, 46 pour 100 d'eau; examiné au microscope, il est amorphe; mais, quand on l'a arrosé préalablement d'alcool, on voit qu'il est formé de petits cristaux cubiques; il en est de même lorsqu'on l'arrose de pétrole après dessiccation. Les cristaux sont anhydres et affectent parfois la forme d'octaèdres (Berzelius). L'hydrofluosilicate est moins soluble dans les solutions de sels de potasse que dans l'eau pure; il peut y devenir tout à fait insoluble. Si la solution est très concentrée, d'autres sels, tels que les sels ammoniacaux, augmentent sa solubilité. La plupart des acides augmentent sa solubilité quand ils ne le décomposent pas.

Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante: à 17°,5, l'eau en dissout 0,102 à 0,120 pour 100; à la température de l'ébullition, sa solubilité est d'environ 1 pour 100 (Stolba). Par le refroidissement, la liqueur laisse déposer de petits cristaux anhydres et brillants. Il est complètement précipité de ses dissolutions aqueuses par l'alcool (Rose). La densité de l'hydrofluosilicate solide est de 2,2665 à 17°,5 (Stolba).

Soumis à l'action d'une forte chaleur, il fond, entre en ébullition et dégage du fluorure de silicium qui, au contact de l'air humide, se décompose en abandonnant sur les bords du vase où se fait l'expérience un dépôt très adhérent d'acide silicique (Berzelius).

D'après Rothe, la décomposition de ce sel par la chaleur en fluorure de silicium et de potassium se fait d'une manière incomplète.

L'hydrofluosilicate est décomposé à chaud, par les alcalis concentrés. Il se forme du fluorure et de la silice; mais ce sel est régénéré en grande partie par l'addition d'un acide, surtout quand on ajoute l'acide avant le refroidissement. L'hydrofluosilicate est décomposé à chaud par le sel ammoniac; il se dégage du fluosilicate d'ammoniaque et il reste du chlorure de potassium

avec des traces de silice. Lorsqu'on le fait bouillir avec de la magnésie et de l'eau, il y a une décomposition rapide. Il se forme du fluorure de potassium, du fluorure de magnésium et de la silice. Il peut même se former de la potasse s'il y a un excès de magnésie. Le carbonate de chaux produit une réaction analogue (Stolba). Soumis à l'ébullition avec un lait de chaux, il lui enlève toute sa chaux. L'électrolyse en sépare du silicium amorphe (Ullik).

Exposé à la flamme du chalumeau, l'hydrofluosilicate fond d'abord en une perle claire qui par le refroidissement devient blanc d'émail. Si on la soumet plus longtemps à l'action de la chaleur pour chasser le fluorure de silicium, la perle devenue plus petite reste transparente par le refroidissement et est alors déliquescente. L'hydrofluosilicate de potasse fondu se comporte vis-à-vis des oxydes métalliques comme le borax, mais l'acide tunsgtique et l'acide titanique ne donnent aucune coloration (Stolba).

Si l'on chauffe ce sel avec du potassium, il se transforme en fluorure de potassium et en silicium. Chauffé avec du fer au rouge blanc, il se forme du fluorure de potassium, du fluorure et du siliciure de fer (Berzelius).

Le fluorure de potassium fondu dissout la silice, en formant une masse liquide, claire, qui par une forte chaleur n'abandonne pas de fluorure de silicium. Par le refroidissement, cette masse offre l'aspect d'un émail blanc, très déliquescent, qui se dissout dans l'eau avec dépôt de silice (Berzelius). Le fluorure de potassium dissout la moitié et même son poids de silice sans dégagement de gaz. La masse fondue a l'aspect vitreux après le refroidissement et probablement la composition suivante : KFl,SiO^2 et $KFl,2SiO^2$ (c'est-à-dire 44,05 et 88,1 de silice pour 100 KFl) (Gmelin).

On peut aussi facilement faire fondre ensemble du bisilicate de potasse et du fluorure de potassium (Schiff et Bechi).

Préparation. — On l'obtient en faisant tomber goutte à goutte de l'acide hydrofluosilicique dans une dissolution de fluorure de potassium ou de tout autre sel de potasse. Lorsqu'on emploie l'acide hydrofluosilicique à l'état de gaz, il faut que le tube abducteur plonge dans du mercure placé au fond du vase ; sans cette précaution, il serait promptement obstrué (Schœne, Stolba).

L'hydrofluosilicate se précipite sans qu'on aperçoive d'abord un trouble dans la liqueur, surtout quand celle-ci est étendue ; mais elle finit par réfléchir les couleurs de l'arc-en-ciel. Peu à peu le précipité se rassemble au fond du vase où il forme une couche demi-transparente. Reçu sur un filtre, lavé et desséché, il perd son apparence gélatineuse et il se transforme en une poudre blanche, fine, douce au toucher, d'une saveur acide et amère. On peut l'obtenir en cristaux par l'évaporation de sa solution aqueuse (Berzelius).

Gay-Lussac et Thénard le préparaient en faisant réagir l'acide fluosilicique gazeux sur le potassium en fusion.

FLUARSÉNIATE DE POTASSE, $AsFl^5,KFl$.

On l'obtient en dissolvant l'arséniate de potasse dans un excès d'acide fluorhydrique ; il cristallise par la concentration de la liqueur. Les cristaux dérivent d'un prisme rhomboïdal droit ; ils présentent diverses modifications ; les angles ont pu être mesurés. L'analyse conduit à la formule :

$$AsFl^5,KFl + HO.$$

Par la chaleur, le sel dégage de l'eau et de l'acide fluorhydrique.

FLUOXYARSÉNIATE MONOPOTASSIQUE, AsO^2Fl^3,KFl.

Ce sel se forme lorsqu'on dissout l'arséniate de potasse dans une quantité insuffisante d'acide fluorhydrique. Il peut aussi résulter de l'action répétée de l'eau sur le sel précédent. Les cristaux sont en lamelles rhomboïdales très aiguës dont l'analyse conduit à la formule :

$$AsO^2Fl^3,KFl + 2HO.$$

Chauffé dans un tube, il fond facilement et dégage d'abondantes vapeurs d'acide fluorhydrique. Par la concentration, il se dépose en cristaux assez gros et éclatants qui se conservent assez bien à l'air et dont la forme est un prisme rhomboïdal droit basé. Souvent les arêtes latérales sont tronquées par des faces et les arêtes antérieures et postérieures par un prisme obtus ; on rencontre aussi quelquefois de petites facettes terminales.

FLUOXYARSÉNIATE BIPOTASSIQUE, $AsOFl^4,2KFl$.

Obtenu en ajoutant du fluorure de potassium neutre à la dissolution du fluoxyarséniate monopotassique ou en soumettant le sel précédent à des dissolutions et évaporations répétées qui en chassent une partie de l'acide chlorhydrique. Il forme des cristaux éclatants, distincts de tous les sels précédents, mais dont la forme n'a pu être déterminée, ces cristaux résultant de macles assez compliquées. Leur composition est représentée par la formule :

$$AsOFl^4,2KFl + 3HO.$$

D'après M. Marignac, on devrait le considérer comme un sel double :

$$AsO^2Fl^3,2KFl + AsFl^5,2KFl + 3HO.$$

SULFURES DE POTASSIUM.

« Le potassium se combine avec le soufre en plusieurs proportions définies. Le sulfure de potassium était connu autrefois sous le nom de foie de soufre et on e considérait comme une combinaison de potasse et de soufre. Berthollet, le premier, fit voir que sa solution contient du sulfate de potasse. Il pensait que la potasse fondue et sulfurée comme on le croyait alors, éprouvait une décomposition partielle de la part de l'eau, qu'une partie du soufre s'oxydait aux dépens de celle-ci, et qu'une autre produisait de l'acide sulfhydrique en se combinant avec l'hydrogène mis à nu. D'après cela, la dissolution de potasse traitée par le soufre devait être un mélange de sulfate de potasse avec du sulfhydrate de potasse, c'est-à-dire avec une combinaison dans laquelle du soufre et de l'acide sulfhydrique saturaient à la fois l'alcali.

« Cette explication fut admise généralement jusqu'en 1817, époque où Vauquelin émit l'hypothèse que, dans la formation du foie de soufre, le soufre réduit une portion de la potasse pour former de l'acide sulfurique avec son oxygène, tandis que le potassium réduit, produit du sulfure de potassium en se combinant avec le reste du soufre.

« Vauquelin fit, à ce sujet, des expériences qui, bien que fort intéressantes, laissèrent cependant la question indécise; mais elle a été résolue depuis en faveur de la manière de voir de Vauquelin. » (Extrait de la *Chimie* de Berzelius.)

Le potassium peut, en s'unissant au soufre, former les composés suivants :

$$KS,\quad KS^2,\quad KS^3,\quad K^2S^7,\quad KS^4,\quad K^2S^9,\quad KS^5.$$

Le monosulfure en se combinant avec 1 équivalent d'hydrogène sulfuré peut donner naissance au sulfhydrate KS,HS.

Les sulfures alcalins s'obtiennent par la voie sèche ou par la voie humide. Les produits préparés par les deux méthodes présentent des différences notables.

La température paraît exercer une influence prépondérante sur le degré de sulfuration de ces composés. Quand on fond le soufre avec la potasse caustique ou le carbonate de potasse, c'est le pentasulfure qui se forme vers 600 degrés; au rouge sombre (800 degrés), on obtient le tétrasulfure, et le trisulfure vers 900 degrés. Ce composé est le plus stable des polysulfures; on observe encore sa formation quand on porte le mélange au rouge orange.

MONOSULFURE DE POTASSIUM, KS.

Propriétés. — Le monosulfure obtenu par voie sèche en décomposant le sulfate de potasse par l'hydrogène, est d'une couleur rouge foncé, analogue à celle du cinabre; sa cassure est cristalline; il noircit par la chaleur et fond au rouge en un liquide noir opaque. Il n'est pas très combustible. Exposé à la flamme du chalumeau, il devient d'un rouge vif pendant un instant, mais ne

tarde pas à se couvrir d'une pellicule de sulfate de potasse et à cesser de brûler (Berzelius).

Obtenu en décomposant le sulfate de potasse par le charbon, le monosulfure de potassium est transparent, de couleur rouge-viande, cristallisant en mamelons, volatil au rouge (Berthier). Il est déliquescent.

Le monosulfure de potassium, obtenu par voie humide, cristallise par l'évaporation de la solution concentrée dans le vide, à une basse température, en beaux prismes qui, par le développement de deux faces latérales, prennent souvent la forme de tables. Ils ont pour formule KS,5HO. Ils s'effleurissent dans le vide et perdent 3 équivalents d'eau ; ils abandonnent cette même quantité d'eau à 150 degrés. Si on les chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène, ils perdent le reste de l'eau qu'ils contiennent (Schœne).

Ces cristaux ont une odeur et une saveur sulfureuses et sont très solubles dans l'eau.

Le monosulfure ($K + S = KS$) en dissolution absorbe $+ 56^{Cal},3$ pour se former (Thomsen).

1 équivalent de KS dissous dans $200 H^2O^2$ vers 15 degrés dégage $+ 5^{Cal},3$ (Fabre et Silbermann).

1 équivalent de KS,2HO dissous dans 230 parties d'eau à 17°,6 dégage $+ 1^{Cal},9$, et 1 équivalent de KS,5HO, dissous dans 75 à 90 parties d'eau, à 16°,3, absorbe $- 2_{Cal},6$ (Sabatier).

La dissolution du monosulfure est incolore, fortement alcaline ; lorsqu'on l'expose à l'action directe de l'oxygène dans un flacon rempli de ce gaz, elle s'altère rapidement, mais sans se colorer, et se transforme en hyposulfite de potasse et en potasse libre ; il ne se forme jamais de sulfite ni de sulfate, quelle que soit la durée de l'expérience. La même décomposition se produit dans l'air atmosphérique ; la dissolution ne se colore pas, mais il se forme du carbonate de potasse. La quantité d'hyposulfite qui se forme dans les dissolutions de monosulfure de potassium, abandonnées au contact de l'air, est quelquefois très faible, parce que l'acide carbonique atmosphérique peut décomposer une partie du sulfure, et produire un carbonate avec dégagement d'acide sulfhydrique :

$$KS + CO^2 + HO = KO,CO^2 + HS.$$

Il arrive quelquefois qu'une partie de l'hydrogène sulfuré est décomposée par l'action de l'oxygène de l'air ; il se forme ainsi de l'eau et du soufre qui, retombant dans la dissolution qui contient du monosulfure non encore altéré, s'y dissout et lui donne une teinte jaune (Fordos et Gélis).

Les dissolutions de sulfure de sodium, soumises à l'ébullition, donnent un dégagement lent et continu d'hydrogène sulfuré même quand elles renferment un excès d'alcali (Schöne). Ce phénomène se produit également, d'après Béchamp, quand on évapore les liqueurs dans le vide ou qu'on y fait barboter un courant d'hydrogène. Ces phénomènes mettent en évidence la décomposition du monosulfure par l'eau qui les dissocie en sulfhydrate et base libre. M. Thomsen a démontré qu'il en est ainsi ; l'addition d'un second équivalent

d'alcali ou le mélange de deux équivalents d'acide sulfhydrique dissous avec un équivalent de base ne donne qu'une action thermique insensible.

Le monosulfure de potassium traité par un acide est décomposé et dégage de l'hydrogène sulfuré sans donner de dépôt de soufre :

$$KS + SO^3,HO = KO,SO^3 + HS.$$

Il est assez difficile d'obtenir une dissolution de monosulfure de potassium qui ne se trouble pas quand on la décompose par un acide ; elle contient presque toujours des traces de polysulfure. On peut cependant détruire le polysulfure qui s'y trouve, en agitant la dissolution de monosulfure avec du cuivre ou de l'argent, qui s'emparent de l'excès de soufre et ramènent le polysulfure à l'état de monosulfure (Priwoznik).

M. Berthelot a montré que la décomposition complète du sulfure par les acides forts est conforme aux prévisions déduites du principe du travail maximum.

Les acides faibles donnent lieu à des phénomènes de partage. La dissolution contient, en effet, de l'acide sulfhydrique libre, du sulfhydrate de sulfure et de l'alcali libre. L'acide antagoniste s'unit avec ce dernier. L'équilibre étant ainsi détruit, il se reforme une certaine quantité d'alcali. Si les composés et les composants restent en présence, on atteint bientôt une certaine limite. Mais en éliminant l'acide sulfhydrique à mesure qu'il est mis en liberté, la décomposition du sulfure peut devenir totale.

Le sulfure de potassium forme des précipités diversement colorés dans la plupart des dissolutions métalliques ; aussi l'emploie-t-on fréquemment pour reconnaître et doser les métaux.

Le monosulfure de potassium dissout le fer métallique ou le peroxyde de fer, en prenant une couleur verte intense ; cette coloration paraît due à la formation d'un composé particulier très soluble dans l'eau, qui se détruit promptement au contact de l'air. Le monosulfure de sodium se comporte de la même manière (Selmi).

Le monosulfure de potassium brûle dans la vapeur de chlorure de phosphore ; il se forme du chlorure de potassium et du sulfure de phosphore. Le perchlorure de phosphore est également décomposé par le monosulfure de potassium. Il y a dégagement de chaleur et formation de chlorure de potassium, de sulfochlorure de phosphore et de persulfure de phosphore (Baudrimont).

Préparation. — On peut obtenir le sulfure de potassium par un grand nombre de procédés. Soit d'abord la voie sèche :

1° On fait passer un courant d'hydrogène sur du sulfate de potasse chauffé au rouge. Le sulfure de potassium attaquant rapidement la porcelaine, il est toujours mélangé à des silicates, et l'on observe un dégagement notable d'hydrogène sulfuré pendant l'expérience (Berzelius). D'après Bauer, le produit, de couleur jaune, renferme des polysulfures.

2° On réduit en vase clos le sulfate de potasse par le charbon. Berthier recommande d'employer un peu plus de 4 équivalents de charbon pour 1 équivalent de sulfate, ou d'opérer la réduction dans un creuset brasqué.

D'après Gay-Lussac, au rouge sombre la réduction est incomplète ; un cinquième environ du sulfate reste indécomposé ; le produit, mêlé de polysulfure, constitue alors le pyrophore de Gay-Lussac.

Bauer, en chauffant au rouge blanc un mélange de 1 équivalent de sulfate et 5 équivalents de charbon, a obtenu un sulfure d'un rouge brun, qui contient des polysulfures. D'après Wittstock, en employant une quantité insuffisante de charbon, il ne se forme qu'un mélange de polysulfure et de carbonate de potasse. On peut encore réduire le sulfate de potasse au rouge par l'oxyde de carbone. Si l'on fait usage de bisulfate, il se dégage de l'acide carbonique mêlé d'acide sulfureux (Stammer).

3° M. Sabatier a obtenu un sulfure couleur de chair, en calcinant rapidement, dans un courant d'hydrogène, l'hydrate KS,2HO. Mais il se forme ainsi une grande quantité de silicates, dont le poids atteint le cinquième du poids total de la substance.

On prépare le sulfure de potassium par voie humide à l'aide du procédé suivant :

On divise en deux parties une solution de potasse caustique ; en saturant l'une de ces parties par l'hydrogène sulfuré, on forme du sulfhydrate de sulfure de potassium :

$$KO + 2HS = HO + KS,HS.$$

On ajoute alors l'autre partie à la première de manière à saturer complètement l'acide sulfhydrique :

$$KS,HS + KO = HO + 2KS.$$

Par évaporation de la liqueur dans le vide on obtient des prismes de l'hydrate KS,5HO. On peut encore précipiter la liqueur concentrée par l'alcool absolu. L'hydrate se sépare sous forme d'une couche huileuse, soluble dans un excès d'alcool.

M. Vincent a indiqué le procédé suivant, applicable à la préparation industrielle du sulfocarbonate : On introduit progressivement dans une dissolution bouillante de sulfate de potasse une quantité équivalente de sulfure de baryum. Le sulfate de baryte se dépose par le repos et l'on sépare la dissolution de sulfure de potassium par décantation.

SULFHYDRATE DE SULFURE DE POTASSIUM, KS,HS.

Propriétés. — Ce composé cristallise en gros prismes incolores à quatre ou six pans terminés par des sommets à quatre ou six faces, d'une saveur âcre, alcaline, amère. Ils attirent l'humidité de l'air et s'y convertissent en un liquide qui colore la plupart des corps en vert, mais la coloration ne tarde pas à disparaître. Ils se dissolvent facilement dans l'alcool.

Les solutions concentrées de sulfhydrate de sulfure de potassium saturées d'hydrogène sulfuré, donnent, par la concentration dans le vide ou un fort refroidissement, des cristaux paraissant rhomboédriques, très hygroscopiques, dont la formule est : $KHS^2 + HO$.

Si l'on chauffe à 300 degrés du sulfhydrate de potassium hydraté, il abandonne son eau de cristallisation, et il reste un résidu fondant au rouge en un liquide jaunâtre et mobile, qui devient rouge sombre quand on élève la température, et qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline rouge-viande (Schœne).

1 équivalent de sulfhydrate, dissous dans 40 à 400 parties d'eau, dégage $+ 0^{Cal},77$.

1 équivalent de sulfhydrate, dissous dans 45 à 240 parties d'eau à 16 degrés, dégage $+ 0^{Cal},67$, d'où :

1° Chaleur de formation :

$$K + S^2 \text{ sol.} + H = KS,HS \text{ anhydre dégage } + 64^{Cal}.$$
$$KS \text{ anhydre} + HS \text{ gaz} = KS,HS \text{ anhydre dégage } + 9,5$$
$$KO,HO \text{ sol.} + H^2S^2 \text{ gaz} = KS,HS \text{ anhydre} + H^2O^2 \text{ gaz dégage } + 14,48$$

2° Chaleur d'hydratation :

$$KS,HS \text{ anhydre} + HO = KS,HS,HO \text{ eau sol.} - 0^{Cal},61 \text{ ; eau liq.} + 0^{Cal},10.$$

(Sabatier.)

L'addition d'un second équivalent d'alcali ne produit qu'une action thermique insensible. La capacité de saturation de H^2S^2 paraît donc épuisée par son union avec 1 équivalent de base ; il fonctionne comme acide monobasique.

La formation de K^2S^2 dans les liqueurs concentrées rappelle à certains égards les phénomènes que présentent les alcoolates et les acides-alcools. M. Berthelot en conclut qu'on doit envisager l'acide sulfhydrique comme un acide à fonction mixte.

Les cristaux de sulfhydrate d'ammoniaque perdent à 175-200 degrés l'eau qu'ils renferment. On obtient un liquide jaune limpide, en élevant la température (Schœne).

D'après Berzelius, le sulfhydrate de sulfure de potassium n'éprouve pas de décomposition quand on fait bouillir sa dissolution aqueuse. M. Schœne admet que ce sel perd peu à peu de l'hydrogène sulfuré : d'où la possibilité de le ransformer en monosulfure, puis de changer ce dernier en potasse caustique :

$$KHS^2 = KS + HS \qquad KS + 2HO = KHO^2 + HS$$
$$\text{ou} \quad KHS^2 + 2HO = KHO^2 + 2HS.$$

D'après Thénard, la solution se décompose par l'ébullition. A 70 degrés il se dégage déjà de l'hydrogène sulfuré (Drechsel). La solution abandonne tout son hydrogène sulfuré quand on y fait passer un courant de gaz inerte (Gernez).

Si l'on concentre une dissolution de sulfhydrate de sulfure de potassium, il se dégage de l'acide sulfhydrique et il reste du monosulfure de potassium.

Quand on soumet à l'électrolyse une dissolution aqueuse de sulfhydrate, elle donne de l'hydrogène et de la potasse au pôle négatif, du soufre et de l'hydrogène sulfuré au pôle positif. Il s'est formé du bisulfure qui se décompose en soufre et en hydrogène sulfuré (Bunge).

Le sulfhydrate de sulfure de potassium transforme les chlorures organiques en composés sulfurés correspondant aux acides monohydratés. Avec le chlorure d'acétyle, on obtient par exemple, le sulfhydrate d'acétyle ou acide thiacétique :

$$C^4H^3O^2Cl + KSHS = KCl + C^4H^4O^2S^2.$$

Avec le sulfure de potassium on obtient le sulfure d'acétyle $C^4H^3O^2S$ (Jacquemin et Vosselmann).

Caractères distinctifs du monosulfure et du sulfhydrate de sulfure. — Pour distinguer le monosulfure du sulfhydrate de sulfure de potassium, on traite la dissolution du sulfure alcalin par un sel de manganèse ou de cuivre ; il se forme un précipité de sulfure métallique et il ne se dégage aucun gaz, si la dissolution ne contient que du monosulfure de potassium :

$$KS + MnO,SO^3 = MnS + KO,SO^3.$$

Lorsqu'on soumet un sel de manganèse à l'action du sulfhydrate, il se précipite encore du sulfure de manganèse, mais il se produit en même temps dans la liqueur une effervescence due au dégagement de l'hydrogène sulfuré qui devient libre :

$$MnO,SO^3 + KS,HS = KO,SO^3 + MnS + HS.$$

Quand on traite le sulfhydrate de sulfure par une solution de chlorure de plomb, on observe la formation d'un précipité noir de PbS et un dégagement simultané d'acide sulfhydrique :

$$PbCl + KS,HS = PbS + KCl + HS.$$

Dans les mêmes conditions, le monosulfure ne dégage pas d'hydrogène sulfuré.

Chauffée en tubes scellés avec du carbonate de plomb, la dissolution de sulfhydrate de sulfure donne un sulfure et de l'acide carbonique libre :

$$KS,HS + 2(PbO,CO^2) = KO,CO^2 + 2PbS + HO + CO^2.$$

Enfin, une feuille d'argent bien décapée noircit bien plus rapidement dans les dissolutions de sulfhydrate de sulfure que dans celles de monosulfure.

Préparation. — On peut obtenir ce composé à l'état anhydre en chauffant dans une cloche courbe du potassium dans l'acide sulfhydrique gazeux. Une partie seulement de l'acide se décompose pour produire du monosulfure et de l'hydrogène, tandis que l'autre partie se combine avec le monosulfure et forme du sulfhydrate de sulfure de potassium :

$$2\,HS + K = KS,HS + H.$$

(Gay-Lussac et Thénard.)

On l'obtient plus facilement de la manière suivante : on introduit du carbonate de potasse anhydre dans une cornue tubulée et l'on fait arriver un courant d'acide sulfhydrique dans la cornue ; lorsque ce gaz a chassé l'air atmosphérique, on chauffe la cornue jusqu'à ce que le sel commence à rougir ; il est décomposé par l'acide sulfhydrique ; la masse devient noire et entre en ébullition. On chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus rien ou jusqu'à ce que l'ébullition cesse, et l'on continue de faire passer le courant de gaz jusqu'au complet refroidissement de la masse, qui devient blanche ; si l'appareil n'avait pas été bien purgé d'air, la masse serait jaunâtre et cristalline.

On obtient ordinairement le sulfhydrate de sulfure de potassium par voie humide, en saturant une dissolution de potasse par l'acide sulfhydrique. La liqueur ainsi obtenue est incolore, sa réaction est alcaline ; lorsqu'on la traite par un acide, elle dégage deux fois plus d'hydrogène sulfuré que le monosulfure et ne laisse pas déposer de soufre :

$$KS,HS + SO^3,HO = KO,SO^3 + 2\,HS.$$

BISULFURE DE POTASSIUM, KS^2.

On l'obtient en dissolvant du sulfhydrate de sulfure de potassium dans l'alcool, laissant la liqueur à l'air jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler à la surface et l'évaporant ensuite dans le vide. Il se forme d'après la réaction suivante :

$$KS,HS + O = KS^2 + HO.$$

On peut encore l'obtenir en une masse cristalline jaune rouge, déliquescente, en chauffant 2 équivalents de sulfate acide de potasse avec 7 équivalents ou plus de charbon (Geiger).

Berzelius le prépare en chauffant un mélange de 4 équivalents de carbonate de potasse et d'un peu moins de 7 équivalents de soufre.

La solution aqueuse est jaune et se transforme à l'air en hyposulfite de potasse sans dépôt de soufre (Berzelius).

Obtenu par évaporation de sa dissolution, ce sel forme une masse non cristalline, d'une teinte orangée, très soluble dans l'eau.

TRISULFURE DE POTASSIUM, KS^3.

Propriétés. — Le trisulfure de potassium forme une masse jaune brunâtre, d'une couleur hépatique. Son aspect est identique à celui du foie de soufre. La surface est cristalline et l'on peut y distinguer de petits prismes.

Ce composé est stable aux températures comprises entre 900 degrés et le rouge orange. Au rouge blanc, il perd du soufre (Berzelius).

Fondu avec du carbonate de potasse, il se transforme en un bisulfure impur, généralement mêlé à des silicates provenant de l'attaque du creuset.

Il est soluble dans l'eau. Exposée à l'air, cette dissolution brune se décolore bientôt par suite de la formation d'un hyposulfite ; il se forme en même temp un dépôt de soufre :

$$KS^3 + O^3 = KO,S^2O^2 + S.$$

D'après W. Muller, le trisulfure provenant de l'action du sulfure de carbone sur le carbonate de potasse donne une dissolution qui précipite le sel de plomb en rouge. Ce précipité noircit rapidement et donne un sublimé de soufre quand on le calcine à l'abri de l'air.

Préparation. — Le trisulfure de potassium peut s'obtenir par plusieurs procédés :

1° On fait passer des vapeurs de sulfure de carbone sur du carbonate de potasse chauffé au rouge. D'après Schœne, il se formerait, dans cette réaction, du sulfocarbonate de potasse, qui se dédoublerait ensuite en un mélange de trisulfure et de charbon :

$$2(KO,CO^2) + 3CS^2 = 2(KS,CS^2) + 3CO^2$$
$$2(KS,CS^2) = 2KS^3 + 2C.$$

2° Une méthode plus simple consiste à fondre, au rouge sombre, un mélange intime de 100 parties de carbonate de potasse sec avec 58,22 de soufre. On cesse de chauffer dès qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique et que la masse est devenue liquide. Le produit renferme toujours un peu de sulfate de potasse.

3° On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sur du sulfate de potasse, maintenu au rouge vif. Le trisulfure, ainsi préparé, retient toujours un léger excès de soufre. Les lois de la dissociation donnent la raison de ce fait. L'acide sulfhydrique étant décomposé par la chaleur, l'atmosphère qui entoure le sulfure est toujours saturée de vapeur de soufre. Il s'établit ainsi un équilibre permanent entre la tension de la vapeur de soufre et celle des polysulfures plus avancés ; la décomposition de ceux-ci se trouve ainsi limitée.

TÉTRASULFURE DE POTASSIUM, KS^4.

Propriétés. — Le tétrasulfure anhydre est une masse brunâtre, cristalline.

On a décrit les deux hydrates $KS^4,2HO$ et $KS^4,8HO$.

Le premier se présente en masses cristallines, formées de lamelles orangées, déliquescentes, très solubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool. M. Sabatier l'a obtenu sous forme de gros cristaux rouges. Fondu dans un tube de verre, il dégage de l'eau, de l'hydrogène sulfuré et des vapeurs de soufre. Le résidu est brun foncé à chaud et jaune brun après refroidissement.

Quand on ajoute de l'alcool à 90 degrés à la dissolution aqueuse de tétrasulfure, il s'en sépare une huile rouge brunâtre qui, au contact de l'alcool absolu, se déshydrate partiellement en donnant des cristaux prismatiques de $KS^4,8HO$.

Enfin les cristaux de l'hydrate $KS^4,2HO$ s'effleurissent dans le vide sec en laissant une substance jaune vif, qui correspond à la formule $KS^4,1/2HO$.

M. Sabatier a déterminé la chaleur de dissolution de l'hydrate $KS,2HO$. 1 équivalent dissous dans $250H^2O^2$ à 12 degrés, a donné des valeurs comprises entre — $3^{Cal},93$ et — $3^{Cal},60$; moyenne — 3,75 ; 1 équivalent de l'hydrate $KS^4,1/2HO$ dissous dans 100 parties d'eau à 11°,3, absorbe — $1^{Cal},12$.

Le sulfure anhydre KS^4, provenant de la calcination du précédent dans une atmosphère d'hydrogène, dégage $+0^{Cal},6$.

Pour déterminer la chaleur de formation du tétrasulfure, on ne peut avoir recours à l'action de l'acide chlorhydrique, qui donne toujours naissance à un peu de bisulfure d'hydrogène. M. Sabatier a eu recours à l'action d'un mélange de HCl et d'iodure de potassium ioduré. Il a trouvé ainsi :

KS^4 dissous + I + HCl dégage à 12°,5 + $15^{Cal},9$.

Il en a déduit les conséquences suivantes :

1° *Chaleur de formation à partir des éléments.*

$K + S^4$ solide = KS^4 dissous dégage............	+ $58^{Cal},9$
$K + S^4$ solide = KS^4 anhydre —	+ $58^{Cal},3$

2° *Chaleur de formation à partir du monosulfure.*

KS dissous + S^3 solide = KS^4 dissous...........	+ $2^{Cal},6$
KS anhydre + S^3 solide = KS^4 anhydre..........	+ $6^{Cal},3$

3° *Chaleur d'hydratation.*

KS^4 anhydre + 1/2 HO = $KS^4,1/2HO$ (eau solide)...	+ $1^{Cal},33$
KS^4 anhydre + 2 HO = $KS^4,2HO$................	+ $2^{Cal},88$
$KS^4,1/2HO$ + 3/2 HO = $KS^4,2HO$................	+ $1^{Cal},55$

Le tétrasulfure anhydre n'est stable que vers le rouge sombre. A partir de 900 degrés, il abandonne du soufre et se convertit en trisulfure.

Par une calcination modérée le tétrasulfure anhydre donne de l'hydrogène sulfuré, du soufre, du sulfite et de l'hyposulfite. Sous l'action d'une température plus élevée, le résidu se transforme en sulfate et hyposulfate. Dans les mêmes conditions les hydrates ne dégagent pas d'hydrogène sulfuré (Schœne).

Préparation. — On l'obtient par voie sèche :

1° En faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur du sulfate de potasse chauffé au rouge jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique.

2° En fondant du carbonate de potasse en présence d'un excès de soufre. On chasse le soufre non combiné par une calcination prolongée, puis on détruit le sulfate qui s'est formé pendant l'expérience, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur la masse maintenue au rouge sombre.

M. Sabatier a obtenu l'hydrate $KS^4,2HO$, par voie humide, en dissolvant 3 équivalents de soufre dans une dissolution concentrée d'un équivalent de monosulfure, et évaporant dans le vide. On a vu plus haut comment on obtient l'hydrate $KS^4,8HO$, en précipitant cette solution par l'alcool.

PENTASULFURE DE POTASSIUM, KS^5.

Le pentasulfure de potassium est brun rougeâtre, très déliquescent. Il se dissout dans le double de son poids d'eau froide avec absorption de chaleur (H. Rose). Il est soluble dans l'alcool. Sa dissolution aqueuse est brune, faiblement alcaline ; elle s'oxyde lentement à l'air en donnant du soufre, de l'hyposulfite et du carbonate de potasse. Les acides en séparent du soufre avec dégagement simultané d'acide sulfhydrique. Le sulfure de carbone enlève du soufre à cette solution. Le pentasulfure d'antimoine s'y dissout en formant un sulfantimoniate.

Le foie de soufre (pentasulfure anhydre) n'est stable qu'au-dessous de 600 degrés. Aussi abandonne-t-il facilement son soufre, sous l'action de la chaleur, à des métaux tels que l'argent et le cuivre, dont les sulfures ne correspondent qu'à un effet thermique peu considérable. Calciné modérément à l'air, il s'enflamme en se transformant en hyposulfite avec dégagement d'acide sulfureux. Le pentasulfure fondu, traité par un courant de vapeur d'eau, s'oxyde en se transformant en sulfate de potasse ; l'hydrogène s'unit au soufre excédant pour former de l'acide sulfhydrique. Chauffé avec du soufre à l'abri du contact de l'air, il le dissout, puis l'abandonne par le refroidissement (Berzelius, Schœne).

Préparation. — On connaît un grand nombre de méthodes de préparation du pentasulfure de potassium par la voie sèche :

1° On chauffe du carbonate de potasse dans un courant d'hydrogène sulfuré sec jusqu'à ce qu'on obtienne un liquide homogène. On ajoute à ce moment du soufre à la masse, et l'on continue à faire agir le courant gazeux pendant quelque temps.

2° On chauffe du carbonate de potasse avec du soufre. La réaction commence

vers 108 degrés et devient complète vers 180 degrés. Il se forme du pentasulfure de potassium et de l'hyposulfite de potasse :

$$3\,KO + 12\,S = 2\,KS^5 + S^2O^2,KO.$$

On sépare l'hyposulfite par l'alcool qui ne dissout que le pentasulfure (Fordos et Gélis).

Le *foie de soufre* des pharmaciens, employé pour les bains de Barèges artificiels, se prépare en chauffant dans un creuset un mélange de carbonate et de soufre, jusqu'à cessation de l'effervescence due au dégagement de l'acide carbonique. Si la température ne dépasse pas 250 degrés, on obtient un mélange de sulfure et d'hyposulfite, et l'excès de soufre vient surnager la masse. A une température plus élevée, il se forme du pentasulfure et du sulfate de potasse, et le soufre excédant se volatilise :

$$4\,CO^2,KO + 16\,S = 3\,KS^5 + SO^3,KO + 4\,CO^2.$$

On comprend d'ailleurs qu'en employant des proportions de soufre moindres le produit peut renfermer des sulfures moins avancés.

3° On mêle l'un des sulfures précédents avec un excès de soufre et l'on chauffe le mélange au-dessous du rouge sombre.

On obtient le pentasulfure par voie humide :

1° En chauffant une dissolution de carbonate de potasse avec du soufre. Il se forme ainsi du polysulfure et de l'hyposulfite (Fordos et Gélis) ;

2° En saturant d'hydrogène sulfuré une lessive concentrée de potasse, puis faisant bouillir la liqueur avec un excès de fleur de soufre jusqu'à ce qu'on n'observe plus de dégagement gazeux. Par refroidissement, il se sépare une petite quantité de soufre cristallisé ;

3° En faisant digérer du soufre jusqu'à saturation dans une dissolution aqueuse d'un sulfure moins avancé (Berzelius) ;

4° En faisant bouillir une dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure avec du persulfure d'hydrogène, Drecksel a obtenu un corps jaune cristallisé, constituant probablement un pentasulfure hydraté.

SULFURES SALINS.

Sulfure salin, K^2S^7. — On l'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique sur du sulfate de potasse chauffé au rouge, jusqu'à ce qu'il cesse de se former de l'eau par la réaction mutuelle de l'acide et du sel. Il a pour formule K^2S^7.

Pendant sa formation, il se dépose du soufre et de l'eau dans le tube abducteur et le sulfure est transparent, rouge vineux. Il a des propriétés semblables à celles des autres polysulfures (Berzelius) ; il devient peu à peu blanc à la surface. Tous les métaux chauffés avec lui à une température assez élevée lui enlèvent

son excès de soufre, passent à l'état de sulfures, et plusieurs d'entre eux se combinent sous cette forme avec le sulfure de potassium (Berzelius).

Sulfure salin, K^2S^9. — Il tient le milieu entre le tétra et le pentasulfure, et paraît être composé de ces deux sels à équivalents égaux : $KS^4 + KS^5$. On l'obtient en chauffant un mélange de quadrisulfure et de soufre dans un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à ce qu'il ne distille plus de soufre (Berzelius).

PYROPHORE DE GAY-LUSSAC.

Lorsqu'on décompose le sulfate de potasse par un excès considérable de charbon divisé, on obtient une matière noire d'une excessive combustibilité, que l'on nomme pyrophore de Gay-Lussac.

Pour préparer le pyrophore, on mêle intimement 27,3 parties de sulfate de potasse avec 15 parties de noir de fumée préalablement calciné. On introduit ce mélange dans une cornue de grès, à laquelle on adapte un tube recourbé, ayant une branche verticale longue de plus de $0^m,80$; l'extrémité de ce tube plonge dans un verre à demi rempli de mercure. La cornue est exposée à une température qu'on élève graduellement jusqu'au rouge vif. Il se dégage des gaz formés d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. On juge que l'opération est terminée, quand ces gaz cessent de se dégager malgré l'intensité de la chaleur. La cornue étant alors abandonnée dans le fourneau qui se refroidit lentement, le mercure remonte dans le tube et s'y maintient bientôt stationnaire. Lorsque la cornue est tout à fait refroidie, on introduit le pyrophore dans un flacon en y faisant entrer le col de la cornue. On bouche rapidement le flacon avec un bouchon de liège fermant hermétiquement.

On peut également obtenir une poudre très pyrophorique en chauffant le mélange précédent dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène sec.

Le corps ainsi préparé est éminemment pyrophorique. La plus petite quantité projetée dans l'air y brûle avec un éclat extraordinaire. Cette combustibilité est telle qu'on pourrait être tenté de l'attribuer à du potassium disséminé dans la masse charbonneuse; mais le pyrophore mis dans l'eau ne dégage pas d'hydrogène, ce qui prouve qu'il ne contient pas de potassium libre (Gay-Lussac).

Le pyrophore doit être considéré comme un mélange intime de polysulfure, de potasse anhydre et de charbon; sa grande combustibilité est due à la température élevée que produisent le sulfure de potassium en s'oxydant et la potasse anhydre en s'hydratant à l'air; de plus, la masse, qui est légère et poreuse, condense de l'air; sa température s'élève bientôt assez pour que le charbon très divisé qu'elle renferme s'enflamme avec vivacité. Le seul gaz qui se produit dans cette combustion est de l'acide carbonique; le sulfure de potassium absorbe de l'oxygène et régénère le sulfate de potasse.

PYROPHORE DE HOMBERG.

On obtient encore une matière pyrophorique en calcinant 75 grammes d'alun de potasse desséché avec 4 grammes de noir de fumée ou avec un excès de sucre, d'amidon, etc. Ce pyrophore est moins combustible que le précédent.

On doit le considérer comme formé de polysulfure de potassium, de potasse anhydre, d'alumine et de charbon. Il produit en brûlant non seulement de l'acide carbonique, mais encore de l'acide sulfureux dont la formation est facile à expliquer, puisque, à une température élevée, l'alumine ne peut s'unir ni à cet acide ni à l'acide sulfurique; l'acide sulfurique libre est donc décomposé par le charbon et transformé en acide sulfureux.

SULFOCARBONATE DE POTASSE, KS,CS^2.

Propriétés. — La dissolution concentrée de ce sel est d'un orange foncé presque rouge. Évaporée à +30 degrés jusqu'à consistance de sirop, elle donne, par le refroidissement, un sel cristallin, jaune, qui dans un air humide tombe en déliquescence. Si l'on expose ce sel jaune à une chaleur de 60 à 80 degrés, il perd sa texture cristalline avec son eau de cristallisation, et prend une couleur plus foncée, tirant sur le rouge. Chauffé dans un appareil distillatoire, il ne donne aucun produit volatil, mais entre en fusion au rouge naissant et devient noir; après le refroidissement, il est d'un brun foncé. L'eau en extrait le trisulfure de potassium et laisse du charbon sous forme d'une poudre noire. Ce sel est peu soluble dans l'alcool, qu'il colore cependant en orange. L'alcool peut donc servir à dépouiller le sulfocarbonate de potasse des sulfures supérieurs de potassium qui peuvent se trouver mêlés avec lui (Berzelius).

Quand on verse sur de la mousse de platine une solution de sulfocarbonate de potasse, celui-ci s'oxyde instantanément; si, au lieu de la mousse de platine, on emploie un corps qui, tout en permettant l'accès de l'oxygène de l'air, provoque les doubles décompositions, la décomposition du sulfocarbonate est totale. C'est ce qui a lieu avec le plâtre (Mermet).

Le sulfocarbonate de potasse est un réactif du nickel; il forme avec les sels de ce métal une coloration brun rose si les solutions sont très étendues (Braun).

Préparation. — Pour l'obtenir, on dissout du sulfure de potassium dans très peu d'alcool, et l'on verse du sulfure de carbone dans la liqueur jusqu'à ce qu'il y en ait un excès. La liqueur se partage en trois couches; la couche inférieure est du sulfocarbonate de potasse, la couche moyenne est formée par le sulfure de carbone en excès, et la couche supérieure par une dissolution de sulfure de carbone, de soufre et de sulfure de potassium.

Il se forme encore quand on fait digérer, à la température de 30 degrés, une

dissolution aqueuse de monosulfure de potassium avec un excès de sulfure de carbone.

Industriellement on peut l'obtenir en concentrant convenablement la solution de sulfure de potassium, obtenue en traitant la solution de sulfate de potasse par le sulfure de baryum, et l'agitant avec du sulfure de carbone, puis chauffant le mélange vers 50 degrés. Le sulfocarbonate ainsi obtenu à 15 pour 100 CS^2 revient à 50 francs les 100 kilogrammes (Vincent).

SULFARSÉNIATES DE POTASSE.

SULFARSÉNIATE NEUTRE DE POTASSE, $(KS)^2, AsS^5$.

Il s'obtient en décomposant une dissolution d'arséniate neutre de potasse par un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur, évaporée dans le vide, laisse une masse jaunâtre offrant quelques traces de cristallisation, mais qui ne se dessèche pas complètement. A l'air, elle se maintient liquide pendant quelque temps, mais ensuite elle se prend en une masse cristallisée, dans laquelle on peut distinguer des tables rhomboïdales.

Lorsqu'on évapore, au contact de l'air, la dissolution saline qui résulte de l'action du sulfhydrate de sulfure de potassium sur le pentasulfure d'arsenic, elle se recouvre bientôt d'une pellicule de soufre, puis elle dépose une croûte rouge et finit par se convertir en un liquide de consistance sirupeuse, qui ne contient plus de pentasulfure d'arsenic. Ce sel est d'un jaune citron quand il est sec; mais, exposé à l'air, il se ramollit et prend une consistance visqueuse (Berzelius).

SULFARSÉNIATE SESQUIPOTASSIQUE, $(KS)^3, AsS^5$.

Il se produit quand on verse de l'alcool dans la dissolution du sel neutre ; elle devient d'abord laiteuse, et dépose ensuite un liquide oléagineux, qui est une dissolution concentrée du sel borique. Ce sel est déliquescent, il prend une texture cristalline rayonnée quand on la fait sécher à une douce chaleur, mais il s'humecte de nouveau à l'air (Berzelius).

MÉTASULFARSÉNIATE DE POTASSE, KS, AsS^5.

Il reste en dissolution dans l'alcool quand on prépare le sel précédent. On ne le connaît point sous la forme solide, car, lorsqu'on évapore ses dissolutions, il se décompose (Berzelius).

SULFARSÉNIATE DE POTASSE SURSATURÉ, $KS,(AsS^5)^{12}$.

On l'obtient en précipitant le sulfarséniate neutre par l'acide carbonique, ou en décomposant l'oxysel par l'hydrogène sulfuré, qui précipite le sel sursaturé. C'est une poudre jaune (Berzelius).

SULFARSÉNITE DE POTASSE, KS,AsS^3.

Ce sel prend naissance quand on dissout, à la température ordinaire, du trisulfure d'arsenic dans du sulfhydrate de sulfure de potassium jusqu'à ce que tout l'acide sulfhydrique soit dégagé. La dissolution contient du sulfarsénite potassique KS,AsS^3. Elle se trouble par l'évaporation à la température ordinaire et dépose une poudre brune qui est de l'hyposulfarsénite. Il n'est donc pas possible d'obtenir par ce procédé le sulfarsénite à l'état solide.

SULFARSÉNITE NEUTRE DE POTASSE, $2KS,AsS^3$.

Le sulfarséniate neutre de potasse, soumis, dans une cornue, à l'action de la chaleur, laisse dégager du soufre et il reste un résidu de sulfarsénite, sous forme d'une masse fondue, de couleur foncée, qui devient jaune après le refroidissement. Au contact de l'eau, ce sel se décompose en sulfarséniate et hyposulfarséniate de potasse. Si l'on mêle une dissolution de ce sel avec de l'alcool, il se précipite dans le premier moment un sel blanc qui est un sulfarsénite potassique, se rassemblant au fond de la liqueur sous forme d'un sirop et déposant du sous-sulfure d'arsenic. Quand on fait fondre dans une cornue du carbonate de potasse avec un excès de trisulfure d'arsenic, à une chaleur suffisante pour chasser l'excédent de sulfure, on obtient un persulfarsénite de potasse qui est décomposé par l'eau; il se dissout du sulfarsénite, et il se dépose un sel contenant un excès de trisulfure d'arsenic (Berzelius).

HYPOSULFARSÉNITE DE POTASSE, KS,AsS^2.

En faisant bouillir du trisulfure d'arsenic avec une dissolution étendue de carbonate de potasse et filtrant la liqueur encore bouillante, on obtient un liquide incolore, qui, après refroidissement, dépose en moins de douze heures, en grande quantité, une matière ressemblant à du kermès minéral. C'est de l'hyposulfarsénite de potasse. Exempt de sulfarséniate, il est soluble dans l'eau. Rassemblée sur un filtre et lavée à plusieurs reprises avec très peu d'eau, cette matière se gonfle, devient gélatineuse, et donne une teinte fauve à la liqueur filtrée. Le sel se précipite de nouveau quand on ajoute à la liqueur filtrée l'eau de lavage. Si l'on verse alors une nouvelle quantité d'eau sur le sel, la liqueur

filtrée paraît, lorsqu'elle est en masse, d'un beau rouge foncé. Soumise à l'évaporation, elle se prend en gelée avant de se dessécher, effet qui tient probablement à du sulfarséniate qu'elle renferme, et qui enlève à l'hyposulfarsénite l'eau dans laquelle il est dissous. Elle finit par se dessécher en une masse rouge et translucide. Cette dissolution contient un sous-sel. Sur le filtre reste une poudre d'un brun foncé, tout à fait insoluble dans l'eau, qui est de l'hyposulfarsénite de potasse, KS,AsS^2. Quand on chauffe cette poudre, elle entre en fusion, ne donne aucun produit volatil et laisse une masse translucide d'un rouge foncé, insoluble dans l'eau. La potasse caustique la dissout avec les mêmes phénomènes que le bisulfure d'arsenic (Berzelius).

SULFOTELLURITE DE POTASSE, $(KS)^3TeS^3$.

Lorsqu'on décompose une dissolution aqueuse de tellurate de potasse par l'acide sulfhydrique, il se produit du sulfotellurite tribasique $(KS)^3TeS^3$, soluble dans l'eau ; celle-ci l'abandonne par l'évaporation dans le vide, sous forme de prismes quadrilatères d'un jaune pâle. Le sel est déliquescent et ne tarde pas à se décomposer lorsqu'il est exposé dans une atmosphère humide. Une solution très concentrée de ce sel peut être évaporée au contact de l'air, même à $+40$ degrés, et cristallise mieux pendant l'évaporation que par le refroidissement. Ce sel est difficile à fondre ; pendant la fusion, il prend un aspect noir, devient d'un jaune orange après le refroidissement et se dissout sans résidu dans l'eau, qu'il colore en jaune (Berzelius).

Si l'on sature une solution de biiodure de tellure avec de la potasse ou de l'iodure de potassium, et qu'on laisse évaporer tranquillement, on obtient de l'iodotellurite de potassium qui se présente sous la forme de tables rhomboédriques, ayant un éclat métallique très prononcé, d'une couleur gris d'acier, facilement solubles dans l'eau en la colorant en brun. Quand on emploie beaucoup d'eau, la liqueur se trouble et donne un léger précipité (Berzelius).

On obtient également du bromotellurite de potasse en mêlant une dissolution aqueuse de bibromate de tellure et laissant cristalliser (Dans les eaux mères il reste du bichlorure et du bibromure de tellure). Grandes tables rhomboédriques, couleur de cinabre, inaltérables à l'air; elles sont décomposées par une grande quantité d'eau et par l'alcool (Berzelius).

Si l'on dissout du chlorure de potassium dans une solution d'acide tellureux dans l'acide chlorhydrique et qu'on laisse évaporer tranquillement, on obtient du chlorotellurite de potasse. Cristaux jaune-citron, inaltérables dans un air parfaitement sec, mais tombant en déliquescence à l'air ordinaire, facilement décomposables par l'eau et l'alcool (Berzelius).

SULFONITRITE DE POTASSE, KS,AzS^3.

On l'obtient en dissolvant du sulfure d'azote dans une solution soit aqueuse, soit alcoolique de sulfure de potassium KS. La dissolution qui se produit est

d'un beau rouge foncé, mais elle se décompose peu à peu et devient incolore; le soufre s'oxyde aux dépens de l'eau, et donne naissance à de l'acide hyposulfureux, pendant que l'hydrogène et l'azote s'unissent pour former de l'ammoniaque; de manière que la liqueur renferme de l'hyposulfite de potasse et de l'hyposulfite d'ammoniaque (Berzelius).

SÉLÉNIURES DE POTASSIUM.

Il existe plusieurs séléniures de potassium, mais leur composition et leurs propriétés sont peu connues; ils sont dangereux à manier, car l'acide sélénhydrique qu'ils dégagent quand on les traite par un acide est un poison violent. Ils ont été étudiés par Berzelius, qui a fait à leur sujet les remarques suivantes.

I. On obtient le séléniure de potassium en réduisant au rouge le séléniate ou le sélénite par le charbon ou l'hydrogène.

II. Lorsqu'on fait fondre ensemble du sélénium et du potassium, ces corps se combinent avec dégagement de lumière et une petite portion du composé se sublime. Il est d'un gris d'acier, fusible, un peu volatil; sa cassure est cristalline; il est soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge. La solution exposée à l'air se décompose; le potassium s'oxyde, absorbe l'acide carbonique, et le sélénium se dépose en poudre rouge. Traité par les acides, il dégage de l'acide sélénhydrique : ce composé est fortement alcalin.

III. Lorsqu'on fait fondre dans un vase de verre du sélénium et de la potasse caustique, ces deux corps se combinent, et le sélénium n'est pas chassé quand on chauffe le mélange au rouge. Le composé est d'un brun foncé à sa surface; mais il est d'une couleur rouge-cinabre du côté qui touchait au verre. Il est formé d'un mélange de sélénite et de séléniure de potassium, dans lequel deux parties de potassium se trouvent réduites, tandis qu'une partie est à l'état de sélénite. Le séléniure de potassium est très soluble dans l'eau.

IV. En chauffant un mélange de sélénium et de carbonate de potasse, tous les deux à l'état de poudre, il se dégage de l'acide carbonique et il se forme un mélange de sélénite et de séléniure de potasse. On obtient une masse boursouflée, poreuse, qui ne fond pas encore au rouge naissant. Après le refroidissement, si le potassium est en excès, la combinaison a lieu avec explosion et la masse est projetée hors du vase par l'excès de potassium réduit en vapeurs. L'eau dissout la combinaison en dégageant de l'hydrogène; la liqueur prend une couleur d'un rouge vineux.

V. Si l'on fait bouillir du sélénium avec une lessive concentrée de potasse, il se dissout peu à peu et on obtient une liqueur de couleur brune très foncée. Elle a une saveur hépatique et semblable à celle du foie de soufre; les acides en précipitent du sélénium. Pendant la réaction, une partie de la potasse se trouve réduite par le sélénium qui passe à l'état d'acide sélénieux. Il se forme un séléniure de potassium.

Par l'évaporation, cette solution donne une poudre brune. Arrosée avec une petite quantité d'eau, elle se dissout et communique à la liqueur une couleur

brun foncé. Si l'on ajoute de l'eau, une partie du sélénium se précipite sous forme de flocons d'un rouge-cinabre ; la liqueur retient un degré inférieur de séléniure de potassium et prend un couleur plus claire. Si l'on a employé un excès de sélénium, l'alcali ne produit plus d'effervescence avec les acides ; si la potasse prédomine, le sélénium se maintient dans la dissolution quand on y ajoute de l'eau.

Si l'on mélange de l'acide sélénieux à du séléniure de potassium, il se forme du séléniate de potasse et du sélénium est mis en liberté (Rathke).

Si l'on chauffe un mélange, exempt d'eau, de parties égales de monoséléniure de phosphore et de séléniure de potassium dans un tube rempli d'hydrogène, jusqu'à ce que l'on commence à entendre de petites décrépitations et que la masse d'abord rouge soit devenue presque entièrement blanche, on obtient une combinaison, qui a pour formule : KS^2Ph. Si l'on n'a pas eu le soin de la refroidir complètement dans un courant d'hydrogène, elle s'enflamme très facilement à l'air (Hahn).

Un mélange de deux parties de séléniure de potassium et d'une partie de triséléniure de phosphore, chauffé dans un courant d'hydrogène, se transforme en une masse jaune ayant pour formule $2\,KSe, PhSe^3$ (Hahn).

SÉLÉNODITHIONITE DE POTASSE, $KO, SeSO^2$.

Tables à six pans, très brillantes, incolores, très minces. Ce corps tombe en déliquescence à l'air humide ; il se transforme en présence de l'acide sulfurique en une poudre blanche, par suite de la perte d'une partie de son eau de cristallisation (On ne peut éliminer l'eau restante sans le décomposer). Il brunit par la chaleur par suite de la formation d'un polyséléniure ; avec l'eau il se transforme en séléniure et en sulfate de potasse. Par l'évaporation, dans un air chargé d'acide carbonique, on obtient du sélénotrithionate de potasse de l'hyposulfite et du carbonate de potasse. Si on fait digérer le sélénodithionite avec du sulfure d'argent, il se forme de l'hyposulfite de potasse et du séléniure d'argent (Rathke).

SÉLÉNOTRITHIONATE DE POTASSE, KO, SeS^2O^5.

Il se présente sous la forme de petits prismes, incolores, inaltérables à l'air, qui ne perdent pas de leur poids à la température de 100 degrés ou en présence de l'acide sulfurique (Rathke).

TELLURURES DE POTASSIUM

Le tellure se combine au potassium, avec dégagement de lumière, pour donner naissance à un composé qui se produit également lorsqu'on chauffe dans une cornue de verre un mélange de 100 parties d'acide tellureux, 20 parties de

potasse et 10 parties de charbon. Ce tellurure est soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge; la dissolution, exposée au contact de l'air, se recouvre presque immédiatement d'une pellicule très mince de tellure qui augmente jusqu'à la complète séparation du tellure; l'acide chlorhydrique versé dans le tellurure de potassium en dégage l'acide tellurhydrique (H. Davy).

D'après Berzelius, ce serait un pertellurure qui paraîtrait avoir pour formule KTe^4. Pour obtenir le tellurure KTe, on a recours à la voie humide; on sature la potasse caustique par l'acide tellurhydrique et l'on ajoute ensuite une petite quantité d'hydrate alcalin.

AMIDURE DE POTASSIUM, $KAzH^2$.

Quand on chauffe le potassium dans une atmosphère d'ammoniaque gazeuse, le potassium absorbe l'ammoniaque et se transforme en une masse fondue de couleur verte; c'est de l'amidure de potassium qui a pour formule: $K + AzH^2$ (Gay-Lussac et Thénard).

Il est, après le refroidissement, coloré en vert-olive foncé, et présente sur les bords amincis une transparence d'un brun clair. Il possède une cassure cristalline et ne conduit pas l'électricité. Il a pour densité 1,094. Il ne fond qu'au-dessus de 100 degrés, s'enflamme dans l'oxygène en dégageant de l'azote et laissant de la potasse hydratée. Exposé à l'air, il tombe peu à peu en déliquescence avec dégagement d'ammoniaque et formation d'hydrate de potasse. Il décompose l'eau en produisant la même réaction. On peut le conserver dans l'huile de naphte ou le pétrole rectifié.

AZOTURE DE POTASSIUM, K^3Az.

Le potassium et l'azote ne se combinent pas directement. On obtient l'azoture de potassium en chauffant au rouge sombre l'amidure de potassium, qui se décompose en donnant de l'ammoniaque et laissant un corps qui a pour formule $3K + Az$ ou K^3Az :

$$3KAzH^2 = K^3Az + 2AzH^3.$$

(Gay-Lussac et Thénard.)

Cet azoture est d'un gris foncé, presque noir. Chauffé à une température plus élevée que celle à laquelle il s'est formé, il se sublime en partie et devient noir. Il est friable et facile à réduire en une poudre d'un gris foncé. Il est tout à fait opaque et conduit l'électricité. Il s'enflamme facilement et spontanément à l'air, et brûle avec une flamme d'un rouge foncé en laissant de la potasse. Il peut se combiner avec le soufre et le phosphore.

ARSÉNIURES DE POTASSIUM.

L'arsenic se combine au potassium en produisant de la chaleur ; cet arséniure est décomposé par l'eau avec formation d'hydrogène arsénié gazeux qui s'échappe, et d'hydrogène arsénié solide qui se dépose sous forme de flocons bruns.

Quand on fait bouillir de l'arsenic avec une dissolution concentrée de potasse, le métal s'acidifie dès que la liqueur a atteint un certain degré de concentration et il se dégage de l'hydrogène. L'arsenic, fondu dans une cornue avec de l'hydrate de potasse, donne naissance à de l'hydrogène ; la masse se boursoufle, acquiert une couleur brune à l'extérieur et noire à l'intérieur : c'est un mélange d'arséniate de potasse et d'arséniure de potassium. Cette masse humectée d'eau dégage pendant quelques instants de l'hydrogène arsénié ; on trouve dans le résidu un mélange de potasse, d'arséniate de potasse et d'arsenic.

C'est en constatant ce fait pour la première fois que Gehlen, exposé d'une manière inattendue au dégagement de l'hydrogène arsénié, mourut après huit jours des plus vives douleurs.

Dans l'action de la potasse caustique sur l'arsenic, il se produit d'abord de l'acide arsénieux aux dépens de l'eau, et de l'hydrogène se dégage ; en portant le mélange au rouge, lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, l'arsénite se convertit en arséniate ; une partie de l'arsenic éliminé se volatilise, tandis que l'autre réagit sur la potasse non décomposée, d'où il résulte un mélange d'arséniate de potasse et d'arséniure de potassium (Soubeiran).

Les expériences de Gay-Lussac ont confirmé les expériences de Gehlen. Si l'on n'obtient pas d'hydrogène arsénié AsH^3 pendant l'action de l'alcali sur l'arsenic, c'est que ce gaz se décompose à la température de l'expérience.

PHOSPHURE DE POTASSIUM.

Le phosphore et le potassium se combinent directement quand on chauffe un mélange de ces deux corps sous l'huile de naphte ou dans une atmosphère d'azote. Chauffé dans l'hydrogène phosphoré gazeux, le potassium s'enflamme, brûle et s'unit au phosphore ; il se dégage de l'hydrogène. Lorsqu'on emploie un excès de phosphore, on obtient une matière d'un brun-chocolat, sans éclat métallique. Le phosphure de potassium obtenu sous l'huile de naphte, se présente sous la forme d'une masse jaune foncé et volumineuse qu'on ne peut complètement débarrasser de l'huile de naphte qu'elle renferme.

Quand on chauffe le phosphure de potassium dans un courant d'hydrogène, jusqu'à ce que tout le phosphore en excès ait été expulsé, il cristallise en se solidifiant (H. Rose). Il entre en ébullition au moment de la cristallisation et le phénomène se reproduit chaque fois qu'après l'avoir fondu on le laisse se solidifier. La masse refroidie a l'éclat métallique et la couleur jaune du bronze. Suivant les proportions différentes de ses principes constituants, le phosphure s'enflamme dès qu'on l'expose à l'air à la température ordinaire, ou bien il ne

prend feu que lorsqu'on le chauffe; dans les deux cas, il se transforme en phosphate. Il se décompose dans l'eau, quelquefois avec explosion, en formant de l'hypophosphite de potasse (sans trace de phosphate) et en dégageant de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable.

L'acide phosphorique est réduit à une température élevée par le potassium et se transforme en une masse rouge qui paraît contenir du phosphure de potassium (Gay-Lussac et Thénard).

Si l'on fait passer lentement sur du quadrisulfure de potassium, chauffé doucement, de l'hydrogène phosphoré gazeux pendant sept heures, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et l'on obtient un corps qui a la composition suivante: $4KS, PhS^7$. Il est déliquescent et se dissout dans l'eau avec formation d'acide phosphorique et d'hydrogène phosphoré. Avec les acides, la solution dégage de l'hydrogène sulfuré et il se dépose du soufre (Rose).

CARBURE DE POTASSIUM.

D'après Berzelius, le corps noir qui reste dans la cornue quand on distille le potassium obtenu par le procédé Brunner, serait un percarbure d'hydrogène. Quand on le jette dans l'eau, il se décompose avec effervescence; si l'on se contente de l'humecter un peu, il s'enflamme et brûle. On peut le garantir du contact de l'air et de l'humidité atmosphérique en le recouvrant d'une couche d'huile de pétrole, avant de le retirer de la cornue. Si alors on le jette dans l'eau, il se dégage du carbure d'hydrogène; le liquide se sature, tant de carbonate de potasse que de potasse combinée avec d'autres matières charbonneuses, et il reste du charbon non dissous.

La matière noire et non métallique qui passe à la distillation, et qui contribue à obstruer le tuyau de dégagement dans le procédé Brunner, paraît également contenir un carbure de potassium analogue. Cette masse se précipite au fond de l'eau, la décompose vivement, et s'enflamme lorsque le gaz qui s'en dégage l'a ramenée à la surface du liquide. La dissolution est d'un jaune foncé opaque, elle laisse du charbon pour résidu (Berzelius).

D'après Brodie, le corps noir qui se forme dans la préparation du potassium ne serait autre que le carboxyde de potassium C^2O^2K ou $C^{2n}O^{2n}K^n$, découvert par Liebig en faisant réagir l'oxyde de carbone sur le potassium. Traité par l'alcool, ce produit lui cède les deux cinquièmes de son potassium en se transformant en rhodizonate de potasse $C^5HKO^6 + HO$. L'eau ajoutée avec précaution à la masse noire la transforme en aiguilles jaunes de croconate $C^5KO^5 + 2HO$ (Gmelin, Liebig, Will).

BORURE DE POTASSIUM.

Lorsqu'on réduit l'acide borique par le potassium, on obtient une masse brune qui, au contact de l'eau, dégage de l'hydrogène. Il est probable que ce gaz doit son existence à une certaine quantité de potassium que le bore a retenue (Berzelius).

SILICIURE DE POTASSIUM.

On l'obtient en réduisant l'acide silicique par le potassium. C'est une masse brune, compacte, non métallique, qui décompose l'eau, en dégageant de l'hydrogène et laissant de la silice. Si le potassium est en excès, on obtient du silicate de potasse (Berzeliùs).

BORAZOTURE DE POTASSIUM.

Il a été découvert par Balmain. On l'obtient en mêlant 7 parties d'acide borique anhydre avec 20 parties de cyanure de potassium en poudre fine et chauffant au rouge blanc le mélange dans un creuset couvert, mais offrant une issue aux gaz. On obtient, après le refroidissement, une masse blanche poreuse qu'on lave et qu'on dessèche avec soin. Dans cet état, elle est blanche, poreuse, légère, et se laisse facilement réduire en poudre. Elle est infusible, insoluble dans l'eau même bouillante, ainsi que dans une dissolution froide de potasse caustique. Traitée à l'ébullition par l'eau régale, il s'en sépare du potassium et il reste du borure d'azote. Chauffé au chalumeau dans la flamme de réduction, ce corps ne change pas, mais il colore la flamme d'oxydation en vert intense et se fond peu à peu en une perle limpide qui conserve sa transparence après le refroidissement. Il détone avec le chlorate de potasse et le nitre ; la détonation est accompagnée d'une flamme verte. Chauffé avec le potassium ou le sodium, il n'est pas attaqué. Au rouge sombre, le chlore est sans action sur lui. Il n'est pas altéré par l'hydrogène quand on le chauffe à une haute température, mais au rouge il est décomposé par la vapeur d'eau; il se dégage de l'ammoniaque, et il reste de la potasse et de l'acide borique. Il se décompose au contact de tous les corps qui retiennent de l'eau à une température élevée, tels que l'hydrate de potasse, l'acide phosphorique hydraté, l'hydrate de chaux. On obtient de l'acide borique, de la potasse et de l'ammoniaque.

Balmain le considère comme composé de $3\,K + Bo^2Az^5$. Berzelius lui attribue la formule $K + BoAz$.

SILICIOAZOTURE DE POTASSIUM.

D'après Balmain, on l'obtiendrait en mêlant 6 parties d'acide silicique finement pulvérisé avec 13 parties de cyanure de potassium et chauffant le mélange. C'est une matière cassante, poreuse, vitrée, insoluble dans l'eau et dans les acides, et développant de l'ammoniaque par sa fusion avec l'hydrate de potasse.

AZOTATE DE POTASSE, AzO^5, KO.

Propriétés. — L'azotate de potasse, connu également sous les noms de *nitre*, *sel de nitre*, *salpêtre*, *nitrate de potasse*, est incolore, inodore, d'une saveur d'abord fraîche, mais ensuite piquante et amère; ses cristaux sont très friables. Lorsqu'on les conserve quelque temps dans la main, ils se brisent en faisant entendre un léger bruit. Il a une faible réaction alcaline.

L'azotate de potasse est toujours anhydre, même lorsqu'il cristallise à de basses températures; mais ses cristaux retiennent ordinairement une petite quantité d'eau interposée. Sa densité est 2,105 (H. Kopp), 2,1006 (Karsten), 2,100 (Schiff), 2,086 (Schrœder), 2,058 (Berzelius), 2,126 (Buignet), 2,096 à 2,108 (Joule et Playlair), 2,0875 (Stolba), 2,109, 2,143, 2,132 (Grassi). Schrœder, Joule et Playlair l'ont déterminée à 3°,9, Kopp à 15 degrés, Stolba à 16 degrés. Le dernier nombre 2,132 de Grassi et celui donné par Berzelius correspondent au salpêtre fondu. Le nombre 2,109 de Grassi a été obtenu avec de gros cristaux et 2,143 avec de petits. D'après Quincke, la densité du nitre à zéro est 2,087 et à son point de fusion 1,702 (Gmelin). La chaleur spécifique de l'azotate de potasse rapportée à l'unité de poids est 0,239 (Regnault), 0,227 (Kopp). M. Marignac a calculé les chaleurs spécifiques des solutions d'azotate de potasse et a trouvé les résultats suivants :

		Chaleur spécifique.			Chaleur moléculaire.			
Formule.	Équivalents doubles.	50 H^2O^2	100 H^2O^2	200 H^2O^2	50 H^2O^2	100	200	Température.
K^2O^2,Az^2O^{10}	202,4	0,8320	0,9005	0,9430	917	1803	3586	18-23
		0,8335	0,9028	0,9475	919	1808	3603	22-52

Le nitre est dimorphe. Il cristallise généralement en longs prismes irréguliers et striés quand le refroidissement est rapide, et, au contraire, en longs prismes à six pans, terminés par des pyramides hexaèdres, quand le refroidissement est lent. Les cristaux prismatiques du nitre ressemblent beaucoup à ceux de l'aragonite, et ne s'en distinguent que par une très légère différence des angles. L'azotate de potasse forme quelquefois des cristaux appartenant à un autre système cristallin : ce sont des rhomboèdres dont les angles ne diffèrent que d'un degré de ceux du spath calcaire.

Lorsqu'on évapore une goutte d'azotate de potasse, on obtient des cristaux prismatiques et rhomboédriques. Les cristaux prismatiques sont d'autant plus nombreux que l'évaporation se fait plus lentement. Lorsqu'un cristal prismatique vient à toucher des cristaux rhomboédriques, ceux-ci se troublent et se convertissent en une masse de cristaux prismatiques. Si l'on chauffe un cristal prismatique à une température voisine de son point de fusion, il se transforme en cristaux rhomboédriques. Ces faits peuvent être observés au microscope (Frankenheim).

Le nitre est inaltérable dans les circonstances atmosphériques ordinaires; il ne devient déliquescent que dans un air presque saturé d'humidité.

Il entre en fusion à 339 degrés (Person, Quincke), et sa chaleur de fusion est de — $4^{Cal},8$ (Berthelot); il donne par le refroidissement une masse blanche, opaque, à cassure vitreuse, connue sous le nom de *cristal minéral*. Cette masse se pulvérise plus facilement que les cristaux de nitre, qui présentent toujours une certaine élasticité.

L'azotate de potasse se dissout dans l'eau avec abaissement de température; la solution possède une saveur fraîche et piquante. Ainsi 16 parties de salpêtre dissous dans 100 parties d'eau à 13°,2 abaissent la température à + 3 degrés, c'est-à-dire donnent un abaissement de température de 10°,2. Si la température initiale est de 23 degrés, la température finale est 12°,2. Si la température initiale est zéro, la température finale est seulement — 2°,7, parce que c'est le point de congélation de la solution. Ainsi 100 parties de neige à — 1 degré mélangées avec 13 parties de salpêtre donnent une température de — 2°,85 (Rüdorff). La solubilité augmente rapidement avec la température.

Le tableau suivant a été établi d'après les observations de Karsten, Longchamp, Gerlach, Kraut :

100 parties d'eau à	0°	dissolvent.............	13,3 de salpêtre.
	5	—	17,1
	10	—	21,1
	15	—	26,0
	20	—	31,2
	25	—	37,3
	30	—	44,5
	35	—	54
	40	—	64
	45	—	74
	50	—	86
	55	—	98
	60	—	111
	65	—	124
	70	—	139
	75	—	155
	80	—	172
	85	—	189
	90	—	206
	95	—	226
	100	—	246
	105	—	272
	110	—	301
	114	—	326
	114,1	—	327,4

Il suit de là que la ligne qui représenterait la solubilité du salpêtre dans l'eau serait, pour les basses températures, une ligne légèrement courbe et que, pour les températures élevées, ce serait presque une droite s'écartant rapidement de l'axe des températures (Kraut).

Le salpêtre cristallisé en rhomboèdres est plus soluble que le salpêtre prismatique et forme facilement des solutions sursaturées.

Une dissolution saturée de nitre contient 335 parties de sel pour 100 par-

ties d'eau et bout à 126 degrés (Lepage), 114°,1 (Mulder), 114°,5 (Griffith), 115°,9 (Legrand, Gerardin), 117 degrés (Magnus), 118 degrés (Kremers).

Teneur en cent. de KO,Az⁵.	Densité.	Teneur en cent. de KO,Az⁵.	Densité.	Teneur en cent. de KO.Az⁵.	Densité.
1......	1,00641	8......	1,05197	15......	1,09977
2......	1,01283	9......	1,05861	16......	1,10701
3......	1,01924	10......	1,06524	17......	1,11426
4......	1,02566	11......	1,07215	18......	1,12150
5......	1,03207	12......	1,07905	19......	1,12875
6......	1,03870	13......	1,08596	20......	1,13599
7......	1,04534	14......	1,09286	21......	1,14361

La densité d'une solution saturée à 15 degrés est 1,134 (Michel et Krafft), à 16 degrés 1,138 (Stolba), à 18 degrés 1,1601 (Karsten).

L'azotate de potasse se dissout en plus grande proportion dans l'eau contenant du sel marin; cela tient à ce qu'une partie du nitre se décompose et se transforme en nitrate de soude et qu'il se forme du chlorure de potassium.

Un équivalent d'azotate de potasse en se dissolvant vers 15 degrés dans 200 H^2O^2 environ absorbe $-8^{Cal},3$ (Berthelot), $-8,5$ (Graham), $-8,35$ (Favre), $-8,5$ (Thomsen).

L'azotate de potasse est très peu soluble dans l'alcool faible, insoluble dans l'alcool absolu.

Le tableau suivant représente la solubilité de l'azotate de potasse à 15 degrés dans divers mélanges d'eau et d'alcool :

Alcool en 100 parties de liqueur sirupeuse.	Quantité de KO,AzO³ dans 100 parties de solution saturée à 15°.
0	20,5
10	13,2
20	8,5
30	5,6
40	4,3
50	2,8
60	1,7
80	0,4

(H. Schiff.)

Le salpêtre est soluble dans l'acétate de potasse étendu (Stromeyer); 1 partie de salpêtre se dissout à la température ordinaire dans 100 parties de glycérine de densité 1,225 (Vogel).

L'azotate de potasse fondu et pulvérisé se dissout très facilement dans l'acide azotique monohydraté, avec une notable élévation de température. On obtient une liqueur limpide, mais n'émettant pas de vapeur même à 50 degrés. Elle renferme : $AzO^5,KO,2(AzO^5,HO)$. A froid comme à chaud, l'eau décompose cette liqueur. Elle se maintient liquide aux températures supérieures à zéro et se solidifie à — 3 degrés en présentant le phénomène de la surfusion. Elle ne dissout qu'une très faible proportion d'azotate de potasse.

100 parties de $AzO^5,KO,2(AzO^5,HO)$ dissolvent :

A 17°	0,21	de nitrate de potasse.
31	1,41	—
48	1,75	—
51	2,06	—

(Ditte.)

Propriétés chimiques. — La chaleur de formation de l'azotate de potasse solide depuis les éléments est $+97^{Cal},5$; depuis l'acide hydraté et la base hydratée, tous deux solides, $+42^{Cal},6$. La formation de l'azotate dissous au moyen de la base et de l'acide dissous est de $+13^{Cal},7$ (Berthelot).

L'azotate de potasse, chauffé au rouge vif, se change d'abord en azotite de potasse en perdant le tiers de son oxygène :

$$KO,AzO^5 = 2O + KO,AzO^3.$$

A une température blanche, l'azotite de potasse dégage de l'azote et une nouvelle quantité d'oxygène et laisse un résidu formé de potasse anhydre et de peroxyde de potassium. Cette décomposition ne peut être utilisée pour préparer la potasse caustique, parce que tous les vases dans lesquels on calcine le nitre sont attaqués.

D'après Lang, le résidu contient toujours de l'azotate de potasse et peut-être même un mélange d'azotate et d'azotite de potasse. La pression paraît empêcher la décomposition. Du salpêtre en poudre, introduit dans un cylindre de cuivre, fermé par une vis et chauffé au rouge pendant quinze minutes, s'est fondu sans décomposition (Karsten).

En chauffant l'azotate de potasse avec du bioxyde de manganèse ou mieux du cuivre métallique qui s'oxyde aux dépens de l'acide, la réduction complète du sel en alcali caustique s'opère facilement au rouge sombre (Wœhler).

La facilité avec laquelle l'azotate perd son oxygène sous l'action de la chaleur en fait un agent oxydant énergique.

Un mélange de nitre et de charbon brûle avec vivacité quand on le chauffe ou qu'on le touche avec un corps incandescent : le charbon se transforme en acide carbonique aux dépens de l'oxygène de l'acide azotique ; une partie de cet acide carbonique se dégage, le reste s'unit à la potasse, l'azote devient libre :

$$2(KO,AzO^5) + 5C = 2(KO,CO^2) + 2Az + 3CO^2.$$

Lorsqu'on chauffe le nitre avec une quantité de charbon plus considérable que celle qui correspond à la formule précédente, l'acide carbonique et l'azote sont mêlés d'oxyde de carbone ; le volume du gaz provenant de la combustion augmente, mais, en même temps, la température produite au moment de la combustion diminue. Si l'on fait tomber un fragment de charbon sur du nitre fondu à 337 degrés, il peut s'y maintenir parfaitement noir, et il se dégage beaucoup de bioxyde d'azote. Mais, pour peu qu'on élève la température, il se produit une décomposition brusque du nitre (Maumené).

Le soufre réagit aussi sur l'azotate de potasse sous l'influence de la chaleur :

$$KO,AzO^5 + 2S = KO,SO^3 + SO^2 + Az.$$

Cette réaction se fait toujours avec un vif dégagement de chaleur.

Si l'azotate de potasse est en excès, le soufre se transforme entièrement en acide sulfurique, qui reste combiné avec la potasse.

On donne le nom de poudre détonante à un mélange de 3 parties de nitre, 2 de potasse et 1 de soufre. Lorqu'on chauffe lentement quelques grammes de cette poudre dans une cuiller à projection, la masse entre d'abord en fusion et détone bientôt avec violence.

Le *fondant de Baumé* est un mélange de 3 parties de nitre, 1 partie de soufre et 1 partie de sciure de bois ; il a la propriété de déterminer la fusion de différents métaux, et notamment de l'argent. Il agit ainsi, non seulement à cause de la température élevée qui est produite par l'action réciproque des corps qu'il contient, mais encore parce qu'une partie du soufre s'unit directement aux métaux et forme avec eux des sulfures fusibles.

L'azotate de potasse, sous l'action du couple zinc-cuivre, se réduit en donnant de l'ammoniaque ; il se forme d'abord de l'azotite (Gladstone et A. Tribe).

Le nitre chauffé avec les métaux usuels réduits en limaille, les transforme en oxydes. Il oxyde de même l'or et le platine. Au rouge, il transforme les sulfures en sulfates, les phosphures en phosphates. Il attaque les vases de verre et de terre dans lesquels on le fond en dissolvant la silice qu'ils contiennent. Il oxyde les vases de platine ; les vases d'or et d'argent résistent davantage.

Les acides plus fixes que l'acide azotique décomposent le nitre sous l'influence de la chaleur, et mettent en liberté l'acide azotique qui se décompose lui-même si la température est suffisamment élevée. L'argile elle-même peut opérer cette décomposition. Pendant longtemps on a préparé l'acide azotique en décomposant le nitre par l'argile, à l'aide de la chaleur.

Le salpêtre pulvérisé absorbe aux basses températures les vapeurs d'acide sulfurique anhydre, et se transforme en une masse d'abord visqueuse, puis compacte, qui par la chaleur dégage, au bout d'un certain temps, des vapeurs nitreuses (Rose). Avec l'acide sulfureux liquide et anhydre, il se forme de l'azotite et du sulfate de potasse (Schultz-Sellack).

Préparation. — On a longtemps extrait le salpêtre des plâtras et des nitrières artificielles. Aujourd'hui la plus grande partie de l'azotate de potasse du commerce provient du nitre cubique du Pérou. La dissolution de l'azotate de soude est soumise à l'évaporation en présence de chlorure de potassium. Par la concentration, le chlorure de sodium formé par double décomposition se dépose d'abord ; l'azotate de potasse cristallise ensuite.

L'azotate de potasse provenant de cette opération contient encore des chlorures. On le raffine par une seconde cristallisation. On a soin d'empêcher la formation de gros cristaux en agitant continuellement de l'eau mère au moment où le sel se sépare.

(Pour plus de détails voyez le tome V de l'*Encyclopédie*.)

État naturel. — Le nitre est très répandu dans la nature. On en trouve des gisements importants dans l'Inde, en Égypte, en Amérique, en Espagne et en Italie. En Hongrie, dans l'Ukraine et surtout dans la Podolie, le salpêtre imprègne l'humus noir qui recouvre la surface des plaines, et on l'en retire facilement par lixiviation.

En France on le rencontre souvent à l'état d'efflorescences sur les murs des vieux bâtiments et des étables.

AZOTITE DE POTASSE, KO,AzO^3.

Propriétés. — Ce sel est incolore; il cristallise en prismes microscopiques d'une faible réaction acide (Lang). D'après Hampe, il serait neutre. Il est déliquescent, très soluble dans l'eau et insoluble à froid dans l'alcool absolu; mais l'alcool aqueux le dissout facilement.

La dissolution de l'azotite de potasse s'oxyde lentement à l'air.

Les acides minéraux énergiques le décomposent avec dégagement de vapeurs rutilantes par suite de la transformation de l'acide azoteux en acide azotique et bioxyde d'azote. Traité par un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, il donne naissance à de l'éther azoteux sans dégagement gazeux (Lang). D'après Béchamp, l'acide carbonique serait sans action sur l'azotite de potasse. Un courant d'acide sulfureux transforme les dissolutions d'azotite en sels sulfazotés (Fremy).

Les chlorures doubles d'iridium et de potassium, traités par l'azotite de potasse, se colorent en vert-olive, surtout à chaud, et il se forme par le refroidissement des cristaux de sesquichlorure doubles combinés à de l'azotite de potasse :

$$2\,(KCl,Ir^2Cl^3) + KO,AzO^3.$$

Si l'on ajoute un excès de KO, AzO^3, la liqueur devient jaune et l'iridium se dépose à l'état d'une poudre blanche très dense presque insoluble dans l'eau bouillante, inattaquable par l'acide chlorhydrique bouillant. Les sels correspondants de platine sont solubles dans l'eau et dans les acides.

L'azotite de potasse a une grande tendance à produire des sels doubles qui seront étudiés aux métaux correspondants. Il absorbe l'acide sulfurique anhydre pour former du nitrosulfate de potasse (Schultz, Sellack).

Préparation. — On obtient l'azotite de potasse :

1° En mettant une dissolution concentrée de potasse en présence d'un mélange de 2 volumes de bioxyde d'azote et de 1 volume d'oxygène;

2° En dissolvant de l'acide hypoazotique dans une dissolution de potasse; il se forme ainsi un mélange d'azotate et d'azotite (Fritsche).

3° Lorsqu'on calcine du salpêtre au rouge sombre, dans un creuset de platine, et qu'au moyen d'un tube de verre on dirige dans la masse fondue un courant d'hydrogène sec, chaque bulle de gaz vient crever à la surface du produit avec

une légère explosion et en donnant lieu à une flamme bleue, déterminée par l'entraînement de vapeurs de potasse. L'explosion provient probablement de la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène.

Le résultat de la réaction est du nitrite de potassium pur, qui donne avec une solution neutre de cobalt un abondant précipité de nitrite cobaltico-potassique (Schwartz, Lang).

4° On peut encore l'obtenir en décomposant l'azotite d'argent par le chlorure de potassium (Mitscherlich), ou l'azotite de baryte par le sulfate de potasse, ou encore l'azotite double de plomb et de potasse par le carbonate de potasse (Lang).

Lorsqu'on opère avec l'azotite d'argent, à cause de la faible solubilité de ce sel et de la grande solubilité des azotites alcalins, on mélange les deux sels en poudre et l'on ajoute la quantité d'eau suffisante pour dissoudre l'azotite alcalin. On évite alors l'altération du sel pendant une trop longue évaporation. Cette évaporation se fait dans le vide et les cristaux sont desséchés dans un courant d'hydrogène, à froid d'abord et enfin à 100 degrés.

5° Hampe prépare l'azotite de potasse en fondant l'azotate de potasse avec du plomb. La masse reprise par l'eau est saturée exactement par l'acide sulfurique étendu, puis évaporée jusqu'à consistance sirupeuse. Par refroidissement les sels étrangers cristallisent; on décante, et l'eau mère est agitée avec de l'alcool à 90 degrés et laissée en repos pendant douze heures. Le liquide se sépare en deux couches. La couche inférieure est formée d'une solution aqueuse d'azotite de potasse et il se dépose un mélange d'azotate et de sulfate de potasse. La couche supérieure est séparée et évaporée lentement à sec.

6° On l'obtient encore en faisant passer dans de la potasse le mélange gazeux qui se dégage lorsqu'on traite l'amidon par l'acide azotique (Erdmann).

7° Persoz mélange intimement, avec addition d'eau, 160 parties de nitre et 100 parties de cuivre très divisé, obtenu par la décomposition de l'acétate de protoxyde de cuivre par la chaleur. Il dessèche la masse, puis la chauffe dans une capsule de fer jusqu'à ce qu'il y ait inflammation. La masse refroidie abandonne à l'eau du nitrite de potasse, lequel est exempt de nitrate, si l'on a employé un excès de cuivre.

8° Stahlschmidt le prépare en réduisant une solution aqueuse de salpêtre par le zinc. On prend une dissolution concentrée de salpêtre à 30 ou 40 degrés, on y ajoute 1/10 de son volume d'eau ammoniacale, puis on y projette du zinc en poudre par petites portions. On empêche l'échauffement de la masse qui ne doit pas dépasser 50 degrés par l'agitation et le rafraîchissement. Quand le salpêtre est décomposé presque entièrement (ce dont on s'assure en prenant une petite portion de la liqueur, la faisant bouillir et la filtrant, puis y ajoutant 3 ou 4 fois son volume d'alcool; le salpêtre doit se déposer), on refroidit, on décante, on fait bouillir pour chasser l'ammoniaque, et l'on fait passer dans la liqueur bouillante, jusqu'à ce que tout le zinc se soit déposé, un courant d'acide carbonique. La liqueur filtrée est débarrassée du carbonate de potasse par une solution d'acide nitrique, très étendue. On neutralise la liqueur filtrée et on la concentre. On obtient des cristaux de salpêtre et une eau mère contenant l'azotite.

9° Pour préparer les azotites alcalins, M. Etard fait réagir les sulfites sur les

azotates alcalins. En mélangeant à molécules égales les deux sels desséchés préalablement et les fondant au rouge dans un creuset, le sulfite s'oxyde aux dépens de l'azotate et l'on obtient du sulfate et de l'azotite :

$$KO,AzO^5 + 2(KO,SO^2) = KO,AzO^3 + 2(KO,SO^3).$$

Après refroidissement, la masse se pulvérise facilement et cède à l'alcool de l'azotite pur. Les azotites alcalins sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Si l'on opérait sur de grandes quantités, on pourrait remplacer l'alcool par l'eau ; la séparation du sulfate et de l'azotite se ferait par différences de solubilité dans l'eau (Etard).

CHLORATE DE POTASSE, KO,ClO^5.

Propriétés. — Le chlorate de potasse, découvert par Berthollet, a été désigné d'abord sous le nom de *muriate suroxygéné de potasse*. Ce sel est blanc. Il a une saveur fraîche nauséabonde et désagréable. Il cristallise en lamelles transparentes appartenant au système clinorhombique :

$$(mm = 104^\circ 22'; \quad pm = 105^\circ 33'; \quad mb^{1/2} = 149^\circ 6'),$$

plus rarement en aiguilles.

Les cristaux de chlorate de potasse sont anhydres, inaltérables à l'air. Leur densité est 2,326 à 3°,9 (Joule et Playfair), 2,35 à 17°,5 (Kremers). Le chlorate de potasse est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante.

100 parties d'eau à	0°	dissolvent............	3,33	de KO,ClO^5
—	12,32	—	5,60	—
—	15,37	—	6,03	—
—	24,43	—	8,44	—
—	35,02	—	12,05	—
—	49,06	—	18,98	—
—	74,89	—	35,40	—
—	104,78	—	60,24	—

(Gay-Lussac.)

D'après Gérardin :

100 parties d'eau à	28°	dissolvent.........	9,5	p. de chlorate de potasse.
—	35	—	12,3	—
—	40	—	14,4	—
—	47	—	18,3	—
—	65	—	29,1	—

A partir de 50 degrés, la solubilité augmente plus rapidement que la température (Gérardin).

Une dissolution de chlorate de potasse, saturée à la température de l'ébullition, contient 61,5 parties de ce sel pour 100 parties d'eau et bout à 104°,2 (Legrand), 105 degrés (Kremers). D'après Griffith, la solution saturée renferme 66,6 parties de chlorate de potasse pour 100 d'eau et bout à 103°,3.

Le tableau suivant, dû à Gerlach, donne la densité de différentes solutions de chlorate de potasse :

Teneur en KO,ClO^5 p. °/₀ ...	1	2	3	4	5
Densité	1,007	1,014	1,020	1,026	1,033

Teneur en KO,ClO^5 p. °/₀	6	7	8	9	10
Densité	1,039	1,045	1,052	1,059	1,066

Le chlorate de potasse se dissout plus facilement dans l'azotate d'ammoniaque en dissolution aqueuse que dans l'eau (Pearson).

Le chlorate de potasse est insoluble dans l'alcool absolu ; 1 partie de sel exige, pour se dissoudre, 120 parties d'alcool de 0,83 de densité à 16 degrés (Wittstein), de 0,77 de densité (Pohl). A la même température la solubilité de l'azotate de potasse dans l'alcool est proportionnelle à la quantité d'eau que contient cet alcool, mais l'alcool en dissout une moindre quantité que n'en pourrait dissoudre l'eau contenue dans cet alcool.

Quand on le pile avec force dans un mortier, il pétille, devient lumineux et jette des étincelles.

La chaleur spécifique du chlorate de potasse rapportée à l'unité de poids est égale à 0,210 (Regnault), 0,194 (Kopp); au poids équivalent elle est de 23,8 à 25,7.

Sa chaleur de dissolution dans $200\,H^2O^2$ environ, vers 15 degrés, est égale à $-10^{Cal},0$ (Berthelot et Thomsen).

Propriétés chimiques. — La formation du chlorate de potasse à partir des éléments dégage :

$$Cl + O^6 + K = ClO^6K \textit{ solide} + 94,6 \text{ (Berthelot).}$$

La chaleur de formation du chlorate dissous, à partir de la base et de l'acide en dissolution étendue, est la même que celle du chlorure de potassium. M. Berthelot a trouvé, en effet :

$$KO \textit{ étendue} + ClO^6H \textit{ étendue} \text{ dégage } + 13^{Cal},7.$$

Le chlorate de potasse fond à 334 degrés (Pohl) ; si l'on continue à chauffer, il se produit d'abord du perchlorate et du chlorure de potassium ; mais en même temps, une partie de chlorate de potasse se décompose complètement en oxygène et en chlorure de potassium.

Le perchlorate qui est d'abord produit se décompose ensuite sous l'influence d'une température plus élevée, en chlorure de potassium et en oxygène.

Ces différentes réactions sont représentées par les formules suivantes :

$$KO,ClO^5 = KCl + 6\,O$$
$$4\,(KO,ClO^5) = KCl + 3\,(KO,ClO^7)$$
$$3\,(CO,ClO^7) = 3\,KCl + 24\,O$$

La formation du perchlorate du potasse dans la réaction s'annonce par la production d'un corps blanc, plus difficilement fusible que le chlorate de potasse.

La présence de certains oxydes métalliques, tels que les oxydes de cuivre, de manganèse, facilite beaucoup la décomposition du chlorate de potasse. Sous l'influence de ces oxydes, le chlorate se décompose sans qu'il se produise la plus petite quantité de perchlorate (Doebereiner). Aussi profite-t-on souvent de cette propriété pour préparer l'oxygène.

M. Jungfleisch a étudié, dans ces derniers temps, la décomposition du chlorate de potasse en présence des oxydes de manganèse. L'abaissement de la température de cette réaction doit être attribué à la transformation des oxydes de manganèse en acide permanganique, et à la décomposition consécutive de celui-ci en oxygène et oxydes inférieurs du manganèse. Ce cycle se reproduit constamment jusqu'à la décomposition totale du chlorate de potasse. Pour montrer qu'il en est ainsi, il suffit de projeter dans du chlorate de potasse, un ou deux milligrammes d'un oxyde inférieur ou d'un sel de manganèse, finement pulvérisé. Le chlorate se colore immédiatement en rouge pourpre, par suite de la formation de permanganate de potasse, et le dégagement d'oxygène devient tumultueux. Si on coule le sel fondu sur une plaque de faïence avant que tout le chlorate soit transformé en chlorure, la masse solidifiée montre nettement la coloration rouge du permanganate (Junfleisch).

Le chlorate de potasse est un véritable composé endothermique. La chaleur de décomposition du chlorate solide en chlorure et en oxygène est d'environ $+11^{Cal},0$. Elle est due à l'absorption de chaleur de -12 Calories qui correspond à la formation de l'acide chlorique.

L'acide perchlorique étant, au contraire, exothermique, la décomposition du perchlorate en chlorure et oxygène absorbe $-7^{Cal},5$ et ne peut jamais devenir explosive. Mais la transformation préliminaire du chlorate de potasse en perchlorate est exothermique. En effet :

$$4\,ClO^6K = 3\,ClO^8K + KCl \text{ dégage } + 63^{Cal},0 \text{ (Berthelot).}$$

La décomposition si facile du chlorate de potasse en chlorure et oxygène le fait employer comme oxydant dans un grand nombre de circonstances. La chaleur dégagée dans cette transformation étant, en effet, comme on vient de le voir, d'environ $+11^{Cal},0$, il en résulte que la combustion effectuée au moyen du chlorate de potasse solide dégage, par chaque équivalent d'oxygène combiné, $1^{Cal},373$ de plus que quand on a recours à l'oxygène libre (Berthelot).

Passons en revue un certain nombre de ces oxydations profondes réalisées par le chlorate de potasse.

Un mélange de 3 parties de chlorate de potasse et 1 partie de soufre ou de phosphore, détone violemment par le choc. On peut aussi enflammer par une compression subite des mélanges formés par le chlorate de potasse avec le cinabre, le sulfure de potassium, le sucre, les huiles volatiles, etc.

Le soufre, le charbon, les corps résineux, le cinabre, le sulfure de potassium, le sucre, les huiles volatiles, l'amidon, la sciure de bois, le sulfure d'antimoine s'enflamment lorsqu'on les mêle avec du chlorate de potasse et qu'on humecte le mélange avec de l'acide sulfurique concentré.

Les matières organiques non azotées, chauffées avec du chlorate de potasse, sont transformées complètement en eau et en acide carbonique.

Lorsqu'on chauffe à 70 degrés un mélange d'acide oxalique et de chlorate de potasse, il se dégage du peroxyde de chlore et de l'acide carbonique, et il reste du chlorure et de l'oxalate de potassium (Calvert et Davies).

L'acide sulfurique décompose à froid le chlorate de potasse, qui prend aussitôt une teinte jaune très foncée, et dégage de l'acide hypochlorique dont l'odeur est caractéristique; cette propriété permet de reconnaître de petites quantités de chlorate de potasse.

Chauffé avec de l'acide azotique concentrée, le chlorate de potasse donne de l'azotate de potasse, et il se dégage du chlore et de l'oxygène (Penny).

L'acide azotique étendu est sans action sur le chlorate de potasse; mais, en présence d'un agent réducteur, il se forme un oxyde inférieur du chlore. Ainsi avec l'acide azoteux on obtient de l'acide chloreux, et il se forme de l'acide azotique (Millon).

Quand on chauffe le chlorate de potasse avec l'acide chlorhydrique, il se dégage un mélange de chlore et de peroxyde de chlore.

Le perchlorure de phosphore réagit énergiquement sur le chlorate. Un mélange de 3 équivalents de perchlorure de phosphore et de 1 équivalent de chlorate de potasse se liquéfie immédiatement; la température s'élève beaucoup; il se dégage du gaz acide hypochloreux ou hypochlorique qui détone le plus souvent, et ensuite du chlore. Le résidu est du chlorure de potassium, en suspension dans un liquide formé d'oxychlorure de phosphore et de chlore en dissolution. La réaction peut être exprimée par la réaction :

$$3(PhCl^5) + KO,ClO^5 = 3(PhCl^3O^2) + KCl + 6Cl.$$

(E. Baudrimont.)

Chauffé avec de l'iode, le chlorate de potasse laisse distiller du chlorure d'iode; il reste de l'iodate mélangé avec du chlorure de potassium formé par une réaction secondaire:

$$KO,ClO^5 + 2I = ClI + KO,IO^5.$$

(Woehler.)

En dissolution étendue et en présence d'une trace d'acide azotique, le chlorate de potasse transforme l'iode en iodate (voy. p. 115).

L'acide sulfureux se change au contact des chlorates en acide sulfurique.

C'est cette réaction, effectuée sur le chlorate de baryte, qui a permis à M. Berthelot de déterminer la chaleur de formation de l'acide chlorique.

Lorsque le chlorate de potasse est pur, sa dissolution ne précipite pas l'azotate d'argent.

Préparation. — Pendant longtemps on a préparé le chlorate de potasse en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de potasse :

$$6\,KO + 6\,Cl = 6\,KCl + KO,ClO^5.$$

Il se produit en réalité d'abord de l'hypochlorite de potasse et du chlorure de potassium; mais, la température s'élevant par suite de la chaleur dégagée pendant la réaction, l'hypochlorite se décompose à son tour en chlorure et en chlorate :

$$6\,KO + 6\,Cl = 3\,(KO,ClO^2) + 3\,KCl.$$
$$3\,(KO,ClO) + 3\,KCl = KO,ClO^6 + 5\,KCl.$$

La réaction à partir du chlore et de l'alcali, avec formation de chlorate et de chlorure, dégage $+94^{Cal},2$.

La réaction entre les mêmes éléments avec production de chlorure et d'oxygène libre dégage une quantité de chaleur supérieure de $+16^{Cal},8$.

On a vu plus haut que dans la formation préliminaire de l'hypochlorite

$$Cl^2\ \textit{gaz} + 2\,KO\ \textit{étendue}\ \text{dégage} + 25^{Cal},41.$$

Le changement de l'hypochlorite en chlorate

$$3\,(ClO,KO)\ \textit{dissous} = ClO^5,KO\ \textit{dissous} + 2\,KCl\ \text{dégage} + 18^{Cal},0.$$

Le chlorate de potasse étant très peu soluble à froid, se dépose pendant le refroidissement en lamelles rhomboïdales souillées d'un peu de chlorure. On le purifie en le lavant d'abord à l'eau froide, puis le redissolvant dans la plus petite quantité d'eau bouillante possible; le sel pur se dépose par le refroidissement.

On voit que, dans cette opération, le chlorate de potasse ne contient que 1/6 de la potasse employée, et que les 5/6 restants forment un produit secondaire, le chlorure de potassium, qui a peu de valeur. Aussi le prix du chlorate de potasse est-il resté pendant longtemps très élevé.

Graham a remplacé la potasse par un mélange d'équivalents égaux de carbonate de potasse et de chaux caustique. Il se forme un mélange de chlorate de potasse, de chlorure de calcium et de carbonate de chaux. On traite par l'eau bouillante, et l'on fait subir au sel plusieurs cristallisations.

Industriellement, on traite l'hypochlorite de chaux par un sel de potasse (carbonate, sulfate ou chlorure ; le chlorure est employé de préférence). L'hypochlorite de chaux se transforme alors en chlorure de calcium et en chlorate de chaux :

$$6\,(CaO,ClO) = 4\,CaCl + 2\,(CaO,ClO^5).$$

Ce dernier sel réagit sur le chlorure de potassium et produit du chlorate de potasse peu soluble qui cristallise, et du chlorure de calcium qui reste dans les eaux mères :

$$CaO,ClO^5 + KCl = CaCl + KO,ClO^5.$$

Quelques cristallisations débarrassent le chlorate de potasse des sels étrangers qu'il peut retenir (Liebig).

On peut opérer de diverses manières pour obtenir ces réactions. On fait arriver le chlore dans un mélange de chaux éteinte et de chlorure de potassium ; un autre procédé consiste à former d'abord du chlorate de chaux qu'on décompose ensuite par le chlorure de potassium.

PERCHLORATE DE POTASSE, KO,ClO^7.

Propriétés. — Le perchlorate de potasse est blanc, il a une faible saveur de chlorure de potassium. Il cristallise en prismes orthorhombiques transparents ($mm = 103°58'$; $a^1a^1 = 101°19'$).

Ces cristaux sont ordinairement très petits ; ils sont isomorphes avec ceux du permanganate de potasse ; ils sont anhydres, mais renferment une petite quantité d'eau d'interposition.

Le perchlorate de potasse est neutre. Il a une saveur faible et analogue à celle du chlorure de potassium (Stadion) ; sa densité est 2,54 à 12 degrés (Kopp).

La chaleur spécifique du perchlorate de potasse rapportée à l'unité de poids est égale à 0,190 (Kopp) ; rapportée au poids équivalent, elle est égale à 24, 3.

Le perchlorate de potasse est peu soluble dans l'eau froide, il est plus soluble dans l'eau bouillante ; aussi le peu de solubilité du perchlorate de potasse dans l'eau sert-il à caractériser et même à doser les sels de potasse.

Une partie de ce sel exige	88	parties d'eau à	10°	pour se dissoudre	(Hutstein).
—	65	—	15	—	(Sérullas).
—	57,9	—	21,3	—	(Louguinine).
—	5,5	—	100	—	(Hutstein).

Il est insoluble dans l'alcool.

D'après Roscoe, il se dissout dans l'alcool absolu ; mais il est insoluble dans l'alcool renfermant une petite quantité d'acétate de potassium.

Un équivalent de perchlorate se dissolvant dans 200 H^2O^2 environ vers 15 degrés absorbe $-12^{Cal},1$ (Berthelot).

Cette chaleur de dissolution est considérable. Ainsi que le remarque M. Berthelot, elle est supérieure, en valeur absolue, à celle du chlorate de potasse (—9,95), du permanganate de potasse (—10,2) et du picrate de potasse (—10,0) ; elle dépasse celle de tous les sels connus.

La chaleur de neutralisation de l'acide perchlorique dissous par la potasse étendue est de $+14^{Cal},25$ (Berthelot).

Le perchlorate de potasse est décomposé par la chaleur en chlorure et en oxygène. Mais il est beaucoup plus stable que le chlorate. M. Berthelot en avait inféré que le sel est exothermique comme le periodate. Il en a mesuré la chaleur de formation en le mélangeant avec une matière explosive telle que le picrate de potasse. La différence entre la chaleur produite par la combustion successive du picrate dans l'oxygène libre et à l'état de mélange avec le perchlorate représente évidemment l'excès de la chaleur développée par la réaction de l'oxygène libre sur la chaleur développée par la réaction de l'oxygène combiné. Cette différence est donc égale à la chaleur absorbée par la décomposition du perchlorate de potasse. MM. Berthelot et Vieille ont trouvé ainsi que la décomposition de ce sel en chlorure et oxygène absorbe $-7^{Cal},5$. On en déduit que la formation du perchlorate de potasse, à partir des éléments, dégage $+112^{Cal},5$.

Les nombres trouvés par M. Berthelot montrent que la décomposition du perchlorate de potasse ne peut jamais devenir explosive.

Le perchlorate de potasse traité par l'acide sulfurique concentré s'y dissout sans le colorer en jaune. Ce caractère permet de le distinguer aisément du chlorate de potasse.

Préparation. — On obtient le perchlorate de potasse :

1° En versant une dissolution d'acide perchlorique dans un sel de potasse, faisant évaporer, traitant le résidu par de l'alcool de 0,835 de densité ou un alcool plus faible, filtrant, et reprenant par l'eau bouillante le perchlorate insoluble, puis laissant cristalliser ;

2° En traitant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique (le comte Stadion):

$$3(KO,ClO^5) + 2(SO^3,HO) = KOClO^7 + 2(KO,SO^3) + 2HO + 2ClO^4.$$

Sous l'influence de l'acide sulfurique, le chlorate de potasse prend une teinte jaune rougeâtre, due à la production de l'acide hypochlorique. Comme cette réaction dégage de la chaleur, et que l'acide hypochlorique détone violemment au-dessous de 100 degrés, l'expérience serait dangereuse si l'on opérait sur une grande quantité de chlorate de potasse et si l'on n'avait pas soin d'entourer de glace le mélange pour éviter l'élévation de température.

Serullas emploie 2 parties d'acide sulfurique et 1 partie de chlorate de potasse.

En remplaçant l'acide sulfurique par l'acide azotique concentré, on obtient de même du perchlorate (Penny).

3° Le perchlorate de potasse s'obtient ordinairement en décomposant le chlorate de potasse par la chaleur ; on introduit dans une capsule de porcelaine ou de platine une quantité connue de chlorate de potasse, qu'on maintient à une température assez élevée pour déterminer le dégagement de l'oxygène. On pèse de temps en temps la capsule, et, lorsque le sel a éprouvé une perte de 8 ou 8 1/2 pour 100, on arrête la décomposition; cette diminution de poids correspond à environ 6 litres 1/2 d'oxygène pour 100 grammes de chlorate.

Le résidu ne contient plus de chlorate de potasse, mais un mélange de chlorure de potassium et de perchlorate de potasse.

Pour séparer le chlorure de potassium du perchlorate de potasse, on reprend la masse par l'eau bouillante et l'on fait cristalliser. Le perchlorate de potasse, étant beaucoup moins soluble dans l'eau froide que le chlorure de potassium, cristallise en premier lieu, tandis que le chlorure de potassium reste dans les eaux mères.

La quantité de perchlorate que l'on peut obtenir par une calcination ménagée du chlorate de potasse, s'élève à 66 pour 100 du poids du chlorate soumis à la calcination (Marignac).

4° Enfin le sel se forme par l'électrolyse du chlorate de potasse (le comte Stadion).

CHLORITE DE POTASSE, KO,ClO^3.

Le chlorite de potasse est incolore, déliquescent, inaltérable dans l'air sec à la température ordinaire. Il se décompose à la température de 160 degrés, en chlorure et chlorate (Millon).

On le distingue facilement de l'hypochlorite par sa propriété de décolorer l'indigo même en présence d'acide arsénieux.

On l'obtient en saturant une dissolution de potasse par l'acide chloreux et laissant digérer quelques heures.

HYPOCHLORITE DE POTASSE, KO,ClO.

Propriétés. — Ce sel n'existe qu'en dissolution. Son odeur rappelle celle de l'acide hypochloreux. Il est très instable, et se décompose dès la température ordinaire en chlorure et chlorate avec dégagement d'oxygène. Cette transformation est exothermique. En effet,

$$3(ClO,KO)\ \textit{dissous} = ClO^5,KO\ \textit{dissous} + 2\,KCl\ \text{dégage} + 18^{Cal},0.$$

Chauffées en présence des peroxydes de nickel ou de cobalt, les dissolutions donnent naissance à un dégagement régulier d'oxygène (Fleitmann).

Les acides faibles décomposent l'hypochlorite de potasse en mettant l'acide hypochloreux en liberté. L'acide chlorhydrique transforme ensuite l'acide hypochloreux déplacé en chlore et eau.

L'hypochlorite de potasse précipite certains sels métalliques en donnant des hydrates au maximum d'oxydation ; avec le manganèse on obtient du bioxyde, avec le cobalt et le nickel des sesquioxydes. Dans les arts, on utilise les propriétés décolorantes de l'hypochlorite pour le blanchiment des fibres textiles d'origine végétale.

Préparation. — On l'obtient en faisant passer un excès de chlore dans une

dissolution étendue de potasse; mais il est alors accompagné de chlorure de potassium; ce mélange est connu sous le nom d'eau de Javel:

$$2\,KO + 2\,Cl = KCl + KO,ClO.$$

On le prépare encore en décomposant le chlorure de chaux par le carbonate de potasse :

$$(CaCl + CaO,ClO) + 2(KO,CO^2) = 2(KO,ClO) + 2(CaO,CO^2).$$

On peut obtenir l'hypochlorite de potasse pur en unissant directement l'acide hypochloreux à la potasse (Gay-Lussac), ou en faisant passer du chlore dans une dissolution de carbonate de potasse. Il est alors mélangé de bicarbonate de potasse (Mayer et Schindler).

BROMATE DE POTASSE, KO,BrO^5.

Propriétés. — Le bromate de potasse se sépare en aiguilles par le refroidissement rapide d'une dissolution chaude; par un refroidissement lent on obtient des tablettes hexagonales; par évaporation spontanée, il cristallise en écailles ou en masses dendritiques (Balard). Ces cristaux, d'après Fritsche, se présentent toujours sous des formes appartenant au système régulier. D'après Rammelsberg, ils seraient rhomboédriques.

La densité du bromate de potasse est 3,271 (Kremmers), 3,218 (Topsoë). Il est peu soluble dans l'eau froide, mais beaucoup plus dans l'eau bouillante. Il exige pour se dissoudre:

32,5 parties d'eau à.............	0°
18,8........................	10
14,4........................	20
7,5........................	40
4,4........................	60
2,9........................	80
2........................	100

(Kremers.)

D'après Rammelsberg, 100 parties d'eau à 15 degrés dissolvent 6,58 parties de bromate de potasse. La solution saturée bout à 104 degrés, cependant quelquefois la température d'ébullition peut atteindre 106 degrés (Kremers).

Le tableau suivant dû à Gerlach donne les densités des solutions de bromate de potasse de différents degrés de concentration.

Teneur en KO,BrO^5........	1	2	3	4	5
Densité..................	1,009	1,016	1,024	1,031	1,039
Teneur en KO,BrO^5........	6	7	8	9	10
Densité..................	1,046	1,054	1,062	1,070	1,079

Le bromate de potasse est peu soluble dans l'alcool.

Ce sel fond à 350 degrés et se décompose ensuite en oxygène et en bromure de potassium (Rammelsberg). Il détone sous l'influence de l'étincelle électrique.

Les cristaux qui proviennent d'une solution neutre ou alcaline décrépitent violemment vers 350 degrés et se brisent en de minces éclats, qui, jetés dans l'eau, laissent dégager de petites bulles d'oxygène (Fritzsche).

Si la liqueur dans laquelle le sel a cristallisé contient de l'alcali en excès, le bromate décrépite à peine et les cristaux se dissolvent ensuite dans l'eau sans dégagement d'oxygène.

M. Berthelot a mesuré la chaleur de formation du bromate de potasse :

Br *gaz* $+ O^6 +$ K dégage...........	$+ 87^c,6$
$KBr + O^7$ absorbe..................	$- 11,1$

Ce sel décrépite quand on le traite par l'acide sulfurique et se transforme en brome, oxygène et sulfate de potasse (Lœvig). Les solutions aqueuses de bromate de potasse, traitées par l'acide sulfurique, laissent déposer d'abord des cristaux de bromate inaltéré, puis du bisulfate de potasse (Rammelsberg). Quand on chauffe le bromate de potasse avec de l'acide azotique, il se transforme en brome, oxygène et azotate de potasse (Penny).

Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution froide de bromate de potasse, il se dépose du soufre et la liqueur renferme de l'acide bromhydrique et de l'acide sulfurique. Un courant de chlore la décompose lentement en mettant du brome en liberté (Rammelsberg).

Préparation. — Pour obtenir le bromate de potasse, on fond le chlorate avec du bromure de potassium ; ou bien on fait passer un courant de chlore dans une solution de carbonate de potasse additionnée de brome (Kœmmerer).

Balard recommande de traiter une dissolution concentrée de potasse par du brome ; il se forme du bromate de potasse, qui se dépose en cristaux incolores, et du bromure de potassium plus soluble que le bromate, qui reste dans les eaux mères.

Un autre procédé consiste à faire passer du chlore jusqu'à refus dans une dissolution refroidie de bromure de potassium et de potasse caustique. On fait bouillir pour chasser le brome et le chlorure de brome. Par le refroidissement une partie du bromate cristallise. En continuant l'évaporation on obtient un résidu salin formé d'un mélange de chlorure et de bromate, qu'on reprend par l'alcool qui ne dissout que le bromate (Stas).

PERBROMATE DE POTASSE, KO,BrO^7.

Le perbromate de potasse se présente sous la forme d'un précipité cristallin à gros grains, moins soluble que le bromate de potasse, plus soluble que le perchlorate de potasse. Il est isomorphe avec le perchlorate et le periodate.

On l'obtient en mélangeant des solutions concentrées d'acide perbromique et de potasse caustique ou de chlorure de potassium (Kœmmerer, *Journ. für prakt. Chimie*, XC, 190, 1863. — *Muir chemical News*, XXIX, 80).

HYPOBROMITE DE POTASSE.

D'après Balard, quand on fait agir le brome sur une solution de potasse, il se forme un bromure et un hypobromite :

$$2\,Br + 2(KO,HO) = KBr + KO,BrO + 2\,HO.$$

Cette réaction dégage $+5^{Cal},95$ (Berthelot, Thomsen). La formation de l'hypobromite dégage un peu plus de chaleur que celle du bromate, contrairement à ce qui a lieu pour les chlorates comparés aux hypochlorites (voy. p. 106).

Traitée par un acide, la solution d'hypobromite laisse dégager du brome; sous l'action de la chaleur elle se transforme en bromure et en bromate :

$$3(KO,BrO) = 2\,KBr + KO,BrO^5.$$

IODATE DE POTASSE, KO,IO^5.

Propriétés. — L'iodate de potasse se présente en cristaux cubiques blancs, assez indistincts (Gay-Lussac, Marignac). Leur densité est 3,979 à 17°,5 (Kremers), 2,601 (Ditte). Il est peu soluble dans l'eau. Une partie de ce sel exige 13 p. 45 d'eau à 14 degrés pour se dissoudre.

A 0°	il exige	……..	19,102	p. d'eau pour se dissoudre.
9°,4	—	……..	14,85	—
20	—	……..	12,29	—
22,2	—	……..	10,77	—
40	—	……..	7,76	—
45,8	—	……..	5,95	—
60	—	……..	5,40	—
69,2	—	……..	3,67	—
80	—	……..	4,02	—
100	—	……..	3,10	—

La solution saturée bout à 102 degrés (Kremers).

Le tableau suivant donne les densités des solutions d'iodate de potasse de différents degrés de concentration. Il est dû à Gerlach.

Ten. en KO,IO^5 p. %.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Densité……….	1,010	1,019	1,027	1,035	1,044	1,053	1,061	1,071	1,080	1,090

L'iodate de potasse est insoluble dans l'alcool; il est plus soluble dans une solution d'iodure de potassium que dans l'eau. Il fond au rouge et laisse dégager

22,59 pour 100 d'oxygène en se transformant en iodure de potassium (Gay-Lussac). Cette réaction ne donne pas lieu à un dégagement d'iode ni à la formation d'un periodate (Rammelsberg).

Voici les principales données thermiques relatives à l'iodate de potasse:

I *gaz* + O^6 + K dégage...........	+ 128^c,4
KI + O^6........................	+ 44,1

(Berthelot.)

La chaleur de neutralisation de l'acide iodique dissous par la potasse étendue est de +14^{Cal},3, très voisine de celle des azotates dissous. La formation de l'iodate de potasse cristallisé, l'acide et la base solides, dégage +31^{Cal},6, nombre inférieur à celui des azotates solides (+41,2), mais supérieur à celui des sels de potasse des acides organiques. Observons que la chaleur de formation de l'iodate, depuis les éléments, dépasse celle du chlorate (+94,6) et du bromate (+87,6).

Quant à la décomposition de l'iodate par la chaleur, elle est endothermique et correspond à une absorption de —44^{Cal},1, tandis que la destruction du chlorate et du bromate dégage +11^{Cal},0. Ainsi la stabilité va croissant du chlorate à l'iodate, tandis qu'on verra tout à l'heure qu'elle va en décroissant de l'hypochlorite à l'hypoïodite.

D'après une remarque de M. Berthelot, la transformation du système initial $3I^2+6KO$ étendue dans le système final 6KI dissous + O absorberait —12^{Cal},3; aussi la réaction s'arrête-t-elle à la formation de l'iodate dissous qui correspond au maximum thermique.

L'iodate de potassium est réduit par l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré. Dans le premier cas, il se forme de l'iode et du sulfate; dans le second, on obtient de l'acide iodhydrique, du soufre et un sulfate (H. Rose).

L'acide iodhydrique réduit l'iodate de potassium avec formation d'iode, d'eau et d'iodure de potassium.

L'acide chlorhydrique concentré le décompose à chaud, en formant du chlorure de potassium, de l'eau, du trichlorure d'iode et du chlore libre :

$$KO,IO^5 + 6HCl = 6HO + KCl + ICl^3 + 2Cl.$$

(Filhol.)

Additionnée d'acide azotique bouillant, la solution d'iodate de potassium laisse déposer des cristaux d'acide iodique.

L'hyposulfite de soude n'agit sur les dissolutions d'iodate de potasse qu'en présence d'un acide. Il se forme du tétrathionate et la liqueur devient neutre :

$$12(NaO,S^2O^2) + KO,IO^5 + 6HCl = 6(NaO,S^4O^5) + KI + 6NaCl + 6HO.$$

(Sonstadt.)

Quand on dissout de l'iodate neutre de potasse à chaud dans l'acide sulfurique étendu, on obtient, au bout de quelques jours, des cristaux transparents

mais accolés les uns aux autres, et dont la forme est celle d'un prisme rhomboïdal droit terminé par un biseau placé sur les angles obtus de sa base. Ce sel, qui devient un peu rougeâtre avec le temps, paraît être un de ceux que Sérullas a décrits comme des triiodates. C'est de l'iodate neutre hydraté; il fond d'abord dans son eau quand on le soumet à l'action de la chaleur, puis abandonne celle-ci peu à peu et devient complètement sec à 190 degrés. Il a pour formule KO,IO^5,HO (Ditte).

En dissolvant l'iodate neutre de potasse dans un grand excès d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau à chaud, on obtient, en évaporant la dissolution à 100 degrés, de l'acide iodique monohydraté.

Les alcalis sont sans action sur lui-même en présence de l'iodure de potassium (Ditte).

Serullas, en traitant la solution d'iodate de potassium par l'acide sulfurique, a obtenu une combinaison d'iodate et de sulfate à laquelle il attribue la formule $KO,2IO^5,KO,2SO^3$. Rammelsberg a adopté la formule $KO,2IO^5,4(KO,2SO^3)$. Marignac lui assigne la composition $KO,IO^5,KO,HO,2SO^3$.

Les cristaux de ce sel appartiennent au sytème clinorhombique ($mm = 54°53'$; $h^3 h^3 = 92°10'$; $pm = 91°29'$; $ph' = 93°14'$).

Chauffés au rouge, ils laissent dégager de l'oxygène et de l'iode et laissent un mélange d'iodure et de sulfate (Marignac).

Dans la préparation de ce sel, il se sépare d'abord du triiodate de potasse, tandis que le sel double reste dans l'eau mère.

Préparation. — 1° On obtient l'iodate de potasse en traitant une dissolution de potasse par de l'iode; il se forme de l'iodate de potasse et de l'iodure de potassium; l'iodate, étant beaucoup moins soluble que l'iodure, peut être séparé et ensuite purifié (Gay-Lussac).

2° L'iodate de potasse peut encore se préparer en fondant dans un creuset une partie d'iodure de potassium et ajoutant à la masse demi-fluide une partie et demie de chlorate de potassium. Le mélange redevient fluide, il se forme un mélange de chlorure et d'iodate de potassium :

$$KO,ClO^5 + KI = KO,IO^5 + KCl.$$

On dissout le tout dans l'eau bouillante et l'on fait cristalliser par refroidissement, ou bien on reprend par l'eau bouillante et l'on précipite la solution par l'alcool (O. Henry).

3° Un autre procédé consiste à dissoudre le trichlorure d'iode dans la potasse; il se forme du chlorure et de l'iodure de potassium et de l'iodate qui se précipite :

$$12\,KHO^2 + 3\,ICl^3 = 2(KO,IO^5) + 9\,KCl + KI + 12\,HO.$$

(Berzelius.)

4° On fait passer du chlore sur de l'iode, en suspension dans de l'eau froide,

puis on ajoute du chlorate de potasse et l'on chauffe. Il se dégage du chlore, et l'iodate se sépare par le refroidissement (L. Henry) :

$$KO,ClO^5 + ICl = KO,IO^5 + 2Cl.$$

L'iodate ainsi obtenu devient jaune à l'air (Stas).

5° Péan de Saint-Gilles a obtenu l'iodate de potasse en oxydant l'iodure de potassium par le permanganate de potasse :

$$KI + 2(KOMn^2O^7) = KO,IO^5 + 2KO + 4MnO^2.$$

6° Signalons enfin la réaction de Millon, qui, bien que surtout employée pour la préparation de l'acide iodique, n'en donne pas moins naissance à de l'iodate de potasse. On introduit de l'iode dans une solution de chlorate de potasse, puis on fait bouillir, après y avoir ajouté une très petite quantité d'acide nitrique. Cet acide déplace un peu d'acide chlorique, que l'iode transforme en acide iodique. La réaction ainsi amorcée continue d'elle-même jusqu'à transformation complète du chlorate en iodate.

BIIODATE DE POTASSE, $KO,2IO^5,HO$.

Propriétés. — Le biiodate se présente sous trois formes cristallines différentes : l'une dérive du type orthorombique, et les deux autres appartiennent au système clinorhombique.

On obtient la première forme lorsque le biiodate se trouve en présence d'un peu de monoiodate ($mm = 82° 10'$; $b^{1/2}\ b^{1/2} = 87° 10'$; $p\ b^{1/2} = 106° 4'$. Les cristaux sont aplatis selon p).

En présence d'un léger excès d'acide on obtient la première forme, forme clinorhombique ($ph' = 91° 56'$; $pc' = 110° 53'$; $pe^2 = 127° 20'$).

La seconde forme clinorhombique accompagne les deux autres ($mm = 99° 30'$; $pd^{1/2} = 122°$; $pm = 96° 40'$) (Marignac).

Sérullas attribue au biiodate la formule $KO,2IO^5$. Millon admet qu'il renferme un équivalent d'eau : $KO,2IO^5,HO$. D'après Rammelsberg, sa composition est $2(KO,2IO^5),3HO$.

MM. Schabus et Marignac adoptent la formule de Millon : $2IO^5,KO,HO$.

Le biiodate de potasse exige 75 parties d'eau pour se dissoudre à 15 degrés. Il est insoluble dans l'alcool (Sérullas). Il perd son équivalent d'eau quand on le chauffe vers 130-150 degrés (Millon) ; au delà de cette température il dégage de l'oxygène et de l'iode et laisse de l'iodate. Il a une saveur amère, astringente ; il rougit le papier de tournesol (Sérullas).

D'après M. Berthelot :

$$IO^6H + IO^6K \text{ dégage } + 3^c,1.$$

Le biiodate de potasse se combine avec le chlorure de potassium pour former le composé $KCl + KO,2IO^5$ qu'on obtient en versant un peu d'acide chlorhydrique

dans une solution d'iodate de potasse et abandonnant le mélange à l'évaporation spontanée. Ce sel cristallise en prismes brillants ou en tables à six pans. D'après Millon et Marignac, ils contiendraient une molécule d'eau. Ils sont efflorescents et exigent 19 parties d'eau pour se dissoudre à 15 degrés (Sérullas). Ils perdent leur transparence à l'air. Évaporée à chaud, la dissolution laisse d'abord déposer du biiodate, puis du chlorure de potassium.

D'après Rammelsberg, ces cristaux sont anhydres et appartiennent au système orthorhombique ($mm = 97° 53'$; $h'a' = 130° 30'$).

Préparation. — Le biiodate de potasse se forme lorsqu'on traite une dissolution d'iodate neutre, saturée à chaud, par une quantité d'acide iodique égale à celle qui s'y trouve déjà (Millon).

On l'obtient encore en ajoutant de l'acide chlorhydrique, puis de l'alcool, à une solution d'iodate (Sérullas).

Un autre procédé consiste à saturer partiellement du trichlorure d'iode avec de la potasse. La liqueur s'échauffe et laisse déposer par le refroidissement un mélange cristallin de biiodate et de chlorure de potassium. On traite par l'eau et on laisse évaporer à 25 degrés ; le biiodate cristallise.

Ditte l'a obtenu en dissolvant à l'ébullition de l'iodate neutre dans l'acide azotique étendu de son volume d'eau, et laissant refroidir lentement cette dissolution. Il se dépose des cristaux transparents qui perdent leur eau à 200 degrés et qui ont pour formule $KO,2IO^5,HO$.

TRIIODATE DE POTASSE, $KO,3IO^5,2HO$.

Propriétés. — Le sel cristallise en rhomboèdres transparents. D'après Marignac, ils renfermeraient deux molécules d'eau et auraient pour formule $KO,3IO^5,2HO$.

D'après Millon, leur formule est $3IO^5,KO,HO$. La perte d'eau qui commence à 170 degrés s'arrête bientôt, pour ne recommencer qu'à 240 et s'effectue visiblement par sixièmes, de telle sorte qu'à 240 degrés la formule du sel est $2IO^5,KO,1/3HO$.

Ces cristaux exigent 75 parties d'eau pour se dissoudre.

Préparation. — On l'obtient en ajoutant un acide minéral fort, surtout l'acide sulfurique, à une dissolution d'iodate neutre de potasse saturée à chaud ; il se dépose d'abord du biiodate, puis des cristaux de triiodate dont la composition est $3IO^5,KO$ (Sérullas).

D'après Ditte, le sel qu'on obtient ainsi quand on emploie l'acide sulfurique étendu ne serait que l'iodate neutre hydraté ayant pour formule IO^5KO,HO, et qui perdrait son eau à 190 degrés. Il obtient le triiodate de potasse en faisant cristalliser l'iodate neutre en présence d'un grand excès d'acide iodique ; la liqueur abandonnée à 70 degrés donne de beaux cristaux transparents qui ont pour formule $KO,3IO^5,2HO$. L'eau disparaît en entier entre 150 et 200 degrés.

PERIODATE DE POTASSE, KO,IO^7.

On obtient le periodate normal, en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution d'iodate de potasse contenant un grand excès d'alcali. Il se sépare sous la forme de cristaux incolores, et isomorphes avec le perchlorate de potasse. Il a pour formule KO,IO^7 et exige 300 parties d'eau pour se dissoudre. Il a une réaction acide. Il ne s'altère pas à 200 degrés, mais à 300 degrés il perd de l'oxygène et se transforme complétement en iodate de potassium. Au rouge, il ne reste que de l'iodure de potassium (Rammelsberg). Le chlore ne décompose le periodate de potasse ni à chaud ni à froid. L'iode n'agit pas sur une dissolution bouillante de ce sel; mais à 100 degrés il s'oxyde et le periodate est transformé en iodate. L'iodure de potassium décompose le periodate de potassium à l'aide d'une faible chaleur. Si l'on mélange les solutions froides des deux sels, alors de l'iode est séparé; par la chaleur, l'iode se dissout sans colorer la liqueur. Les solutions chaudes des deux sels se décomposent de même sans dépôt d'iode suivant l'équation :

$$3\,KO,IO^7 + KI = 4\,KO,IO^5.$$

(Philipp.)

Si l'on mélange une solution chaude concentrée de periodate de potasse avec une solution alcoolique concentrée de potasse, on voit apparaître au bout de douze heures des rhomboèdres, qui ont la composition suivante : $3KO,IO^7,8HO$; les cristaux absorbent l'acide carbonique de l'air, et se dissolvent facilement dans l'eau en lui donnant une réaction alcaline (Ihre).

Si l'on verse du periodate de potasse, réduit en poudre, dans une solution alcoolique de potasse tant qu'il s'y dissout facilement, on obtient le composé $2KO,IO^7,9HO$, qui se sépare sous forme d'aiguilles (Ihre). Magnus et Ammermüller obtenaient ce composé en évaporant jusqu'à cristallisation une solution de periodate, traitée par la potasse. D'après eux, ces cristaux seraient anhydres; au contraire Rammelsberg leur attribue la même formule que Ihre.

Les cristaux souvent très gros, ainsi obtenus, appartiennent au système clinorhombique. Ils perdent toute leur eau quand on les met au-dessus d'un flacon rempli d'acide sulfurique (Rammelsberg). Par la fusion, le sel desséché se décompose; il se transforme en un mélange d'iodure de potassium et de potasse caustique ou peut-être en oxyiodure (Rammelsberg). Ce sel se dissout dans 9,7 parties d'eau froide; la solution possède une faible réaction alcaline.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans de l'eau bouillante contenant en suspension du periodate basique, le sel se dissout et la solution renferme du periodate normal, du chlorure, et du chlorate de potasse :

$$6\,K^2IO^9 + 6\,Cl = 6\,KIO^8 + KClO^6 + 5\,KCl.$$

Avec un periodate basique et de l'iode on obtient à l'ébullition de l'iodate et de l'iodure (Philipp) :

$$2\,K^2IO^9 + 2I = 3KIO^6 + KI.$$

La réaction avec l'iode est plus profonde, parce que les iodures et les periodates ne peuvent coexister dans les solutions :

$$3KIO^8 + KI = 4\,KIO^6.$$

Cette dernière réaction se produit également quand on chauffe le mélange des deux sels secs ; c'est ce qui explique pourquoi il ne se forme jamais de periodate dans la décomposition des iodates par la chaleur (Philipp).

HYPOIODITE DE POTASSE, KO,IO.

Schœnbein a émis le premier l'idée que les dissolutions de l'iode dans les lessives de potasse renferment un hypoiodite. Il a constaté en effet que cette liqueur bleuit l'empois d'amidon, même quand la quantité d'iode combinée à la potasse est insuffisante pour saturer celle-ci, et qu'elle décompose l'eau oxygénée avec un vif dégagement d'oxygène.

D'après Lenssen et Lœwenthal, il se forme une hypoiodite quand on dissout le trichlorure d'iode dans un excès de carbonate. En présence de la potasse caustique, l'hypoiodite formé tout d'abord se transforme en iodate, dès que la proportion de potasse dépasse un demi-équivalent pour un équivalent d'iode. La réaction qui exprime la formation de l'hypoiodite par la potasse et l'iode est ;

$$2KO + 4I = KI + KO,IO + 2I.$$

Si l'on verse dans la liqueur une quantité d'alcali capable de saturer les deux équivalents d'iode libre, l'hypoiodite passe à l'état d'iodate.

M. Berthelot, en faisant réagir l'iode sur la potasse étendue au sein d'un calorimètre, a observé tout d'abord un abaissement de température de $-0°,3$ pour 31 grammes en présence de 500 centimètres cubes d'une dissolution renfermant un demi-équivalent de potasse, ce qui correspond à une absorption de $-2^{Cal},5$. Ce phénomène exothermique correspond à la formation d'un hypoiodite. Mais bientôt on voit le thermomètre remonter par suite de la transformation de l'hypoiodite en iodate.

On voit par là que la stabilité du premier acide oxygéné diminue quand on passe du chlore au brome et à l'iode ; elle est en raison inverse des stabilités respectives des chlorates, des bromates et des iodates.

SULFATES DE POTASSE.

L'acide sulfurique forme avec la potasse plusieurs sels :

Le sulfate neutre, KO,SO^3 ;
Les hydrates, $KO,SO^3 + HO$ (Pelouze) ;
$KO,SO^3 + 1/2\,O$ (Ogier);
Le bisulfate de potasse, $KO,2\,SO^3$;
Le bisulfate de potasse hydraté, $KO,2\,SO^3 + HO$;
Le quadrisulfate de potasse, $4KO,SO^3 + 6HO$.

SULFATE NEUTRE, KO,SO^3.

Propriétés. — Ce sel est anhydre ; il cristallise en prismes à six faces, terminés par des pyramides hexaèdres ($mm = 73°\,28'$; $\lambda^{\frac{1}{2}}\lambda^{\frac{1}{2}} = 131°\,8'$; $e'\,e' = 59°\,36'$; $g^3\,g^3 = 112°22'$. Clivages, h', g). Ces cristaux sont durs et croquent sous la dent ; ils décrépitent fortement quand on les chauffe, mais résistent à la température la plus élevée sans se décomposer et entrent alors en fusion. Leur saveur est à la fois salée et amère. Leur densité est de 2,662 (H. Kopp), 2,572 (Buignet), 2,6232 (Karsten), 2,625 (Filhol), 2,636 (Watson), 2,644 (Penny), 2,645 (Stolba), 2,653 (Schiff, Valson et Favre), 2,658 (Schrœder), 2,656 (Playfair et Joule). Favre et Valson l'ont déterminé à 21°,8 ; Stolba à 16 degrés ; Schrœder, Joule et Playfair à 30°,9. Il est très peu soluble dans l'eau à la température ordinaire.

100 parties d'eau à	0°	dissolvent	 8,36	de sulfate.
—	12,72	—	 10,57	—
—	49,08	—	 16,91	—
—	63,90	—	 19,29	—
—	101,5	—	 26,3	—

(Gay-Lussac.)

100 parties d'eau à zèro dissolvent 8 p. 46 de sulfate de potasse (Mulder), 8,5 (Gérardin), 7,31 (Möller).

Le tableau suivant est dû à Mulder, et donne la quantité de sulfate dissous dans 100 parties d'eau aux températures de zéro à 100 degrés.

A 0°..........	8,46	part.	A 55..........	16,8	part.
5..........	9,1	—	60..........	17,8	—
10..........	9,7	—	65..........	18,8	—
15..........	10,3	—	70..........	19,8	—
20..........	10,9	—	75..........	20,8	—
25..........	11,6	—	80..........	21,8	—
30..........	12,8	—	85..........	22,8	—
35..........	13,1	—	90..........	23,9	—
40..........	14,0	—	95..........	25,0	—
45..........	14,9	—	100..........	26,2	—
50..........	15,8	—			

La solubilité croît, proportionnellement à la température, de 0,1741 partie par degré (Gay-Lussac), de 0,177 (Gérardin). D'après Mulder, au contraire, la solubilité ne croît pas proportionnellement à la température; elle pourrait être représentée par une ligne légèrement courbe; par une courbe logarithmique (Nordenksjöld).

La solution saturée de sulfate de potasse bout à 101°,5 (Gay-Lussac), 101°,7 (Griffith), 102°,25 (Mulder), 103 degrés (Kremers) et contient pour 100 parties d'eau, 26,33 parties de sulfate de potasse (Gay-Lussac), 26,7 (Mulder).

Le sulfate de potasse en se dissolvant dans l'eau absorbe de la chaleur. Ainsi 12 parties de sulfate, se dissolvant dans 100 parties d'eau à 14°,7, abaissent la température de la solution à 3°,3 (Rüdorff).

Le tableau suivant, dû à Kremers, indique les densités des différentes solutions de sulfate de potasse à 19°,5, la densité de l'eau étant 1 à cette température :

Densité des solutions.	Quant. de KO,SO^3 contenue dans 100 p. de la solution.	Quant. de KO,SO^3 dans 100 p. d'eau.
—	—	—
1,0193	2,401	2,46
1,0385	4,744	4,98
1,0568	6,968	7,49
1,0763	9,264	10,21
1,0909	10,945	12,29

La solution saturée à 12 degrés contient pour 100 parties d'eau 10,38 parties de sulfate de potasse et a pour densité 1,0716 (Struve); à 15 degrés elle contient 11,01 de sulfate et a pour densité 1,0831 (Gerlach); à 18°,75 elle contient 10,74 et a pour densité 1,0798.

Une solution de sulfate de potasse contenant :

1	2	3	4	5	6	7	8	9	de KO,SO^3

a pour densité :

1,0082	1,0163	1,0245	1,0328	1,0410	1,0495	1,0579	1,0664	1,0750

à 15 degrés (Gerlach).

Le point de congélation des solutions de sulfate de potasse s'abaisse de 0,224 pour chaque gramme de sulfate de potasse dissous dans 100 grammes d'eau (de Coppet). La solution saturée se congèle à —1°,9 (Rüdorff, Nordenskjöld). On obtient encore cette température en mélangeant 100 parties de neige avec 10 parties de sulfate de potasse (Rüdorff).

Le sulfate de potasse est insoluble dans une lessive de potasse de 1,35 (Liebig). Les solutions des sulfates de sodium, de magnésium, de cuivre, le dissolvent plus facilement que l'eau pure (Pfaff).

Le sulfate de potasse est insoluble dans l'alcool absolu; mais il se dissout en petite quantité dans l'alcool faible, ou plutôt dans l'eau alcoolisée.

La table suivante indique ces solubilités; elle a été établie par H. Schiff :

Densité du mélange d'alcool et d'eau.	Teneur en alcool (poids).	Sulfate de potasse contenu dans 100 p. de la solution saturée à 15°.
—	—	—
1,000	0	10,4
6,989	10	3,9
0,972	20	1,46
0,958	30	0,55
0,939	40	0,21

Il se dissout à la température ordinaire dans 76 parties de glycérine de densité (Vogel).

La chaleur spécifique du sulfate, rapportée à l'unité de poids, est égale à 0,190 (Regnault), 0,198 (Kopp); rapportée au poids équivalent, elle est de 16,5 à 17,0.

Marignac a déterminé les chaleurs spécifiques des solutions de sulfate de potasse :

Formule.	Équivalents doubles.	Chaleur spécifique.		Chaleur moléculaire.		Température.
		$100\,H^2O^2$	$200\,H^2O^2$	$100\,H^2O^2$	$200\,H^2O^2$	
—	—	—	—	—	—	—
$K^2O^2S^2O^6$	174,2	0,8965	0,9434	1770	3560	18-23
		0,9020	0,9463	1781	3571	19-52

Un équivalent de sulfate de potasse dissous dans $200\,H^2O^2$ environ vers 15 degrés, absorbe — 3c,1 (Berthelot, Thomsen), — 3,3 (Graham, Favre).

Voici les données thermiques relatives au sulfate de potasse à l'état solide et en dissolution :

Depuis les éléments on a :

$$S + O^4 + K \text{ dégage } + 171^{Cal},1 \text{ (Berthelot).}$$

Depuis l'acide hydraté et la base hydratée, tous deux solides :

$$KO,HO + SO^3HO \text{ dégage } + 40^{Cal},7.$$

A l'état dissous :

$$KO(1\,\text{éq.} = 2\,\text{lit.}) + SO^4H(1\,\text{éq.} = 2\,\text{lit.}) \text{ dégage } 15,7.$$

En ajoutant successivement un premier, puis un deuxième équivalent de potasse, à deux équivalents d'acide sulfurique étendu, on a :

$$S^2O^8H^2 \textit{ dissous} \begin{cases} +1\,KO \\ +2\,KO \end{cases} \text{dégage} \begin{cases} +14,6 \\ +15,7+2. \end{cases}$$

Lorsqu'on fond le sulfate de potasse avec du sulfate de soude et qu'on dissou ensuite le mélange dans l'eau bouillante, la liqueur abandonne par le refroidis-

sement des cristaux qui, en se déposant, jettent une vive lumière; ce phénomène se présente même quelquefois dans la cristallisation du sulfate de potasse seul. Ce dégagement de lumière n'a lieu que lorsque le sulfate de potasse a été préalablement fondu; il paraît devoir être attribué au passage du sulfate de potasse de l'état amorphe à l'état cristallin (H. Rose).

Si l'on chauffe au rouge le sulfate de potasse avec du sel ammoniac, il se transforme en chlorure de potassium. Le sulfate de potasse, réduit en poudre, absorbe lentement les vapeurs d'acide sulfurique anhydre, qui se dégage complètement par la chaleur (Rose).

Le fer décompose au rouge le sulfate de potasse; on obtient ainsi de la potasse libre, mélangée de sulfure et d'oxyde de fer (d'Heureuse).

Le sulfate de potasse en dissolution dans l'eau décompose en partie le protoxyde de fer; il se forme du sulfate de fer et du carbonate de potasse (Muller).

Au rouge vif, l'acide carbonique n'a pas d'action sur le sulfate de potasse. L'oxyde de carbone, au contraire, décompose le sulfate de potasse à cette température; le sulfate est changé en sulfure, ou plutôt en polysulfure, renfermant quelques flocons de carbone, et l'on recueille un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone :

$$KO,SO^3 + 4CO = KS + 4CO^2.$$

L'acide sulfureux est sans action au rouge vif sur le sulfate de potasse. On peut volatiliser le soufre en présence du sulfate de potasse, sans qu'il y ait réaction, pourvu que l'on opère au-dessous du rouge.

Au contraire, dans un tube de porcelaine rouge, la vapeur de soufre réduit le sulfate de potasse, avec production de polysulfure et de gaz sulfureux :

$$SO^4K + 5S = KS^3 + 2SO^2.$$

(Berthelot.)

A froid, le sulfate de potasse n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique gazeux; à 100 degrés, ses cristaux se corrodent à peine sur les arêtes. A 360 degrés, une certaine quantité d'acide sulfurique est mise en liberté et peut être recueillie dans de l'eau. La décomposition est presque complète au rouge naissant (Hensgen).

Sous l'action des acides forts, il abandonne la moitié de son alcali et se transforme en bisulfate (Kane). Ce phénomène a été étudié avec beaucoup de soin par M. Berthelot à l'aide des méthodes calorimétriques (voy. les *Propriétés générales des métaux et des sels*, p. 356).

Quand on dissout du sulfate de potasse dans de l'acide azotique chaud et concentré, la liqueur laisse cristalliser successivement du bisulfate de potasse hydraté, de l'azotate de potasse, et une combinaison représentée par $2(KO, SO^3)(AzO^5, HO)$ qui se présente sous la forme de prismes obliques à 4 pans, d'une densité de 2,381, fusibles à 150 degrés, et que l'eau et l'alcool décomposent. Dans les mêmes circonstances, l'acide phosphorique hydraté produit un composé

cristallisé en prismes hexagonaux $2(KO, SO^3)$, $(PhO^5, 3HO)$ qui est détruit par l'eau et l'alcool ; sa densité est 2, 296 ; il fond à 240 degrés (Jacquelain).

Les acides oxalique et tartrique précipitent la solution concentrée de sulfate de potassium.

Hydrates. — Le sulfate de potasse s'unit à 1 équivalent d'eau dans des conditions particulières et forme de petits cristaux qui se décomposent au contact de l'eau bouillante, en produisant du sulfate de potasse anhydre. Ce sel hydraté prend naissance quand on expose à l'air une dissolution de sulfite et d'hyposulfite de potasse (Pelouze).

M. Ogier, en préparant le phénylsulfite de potasse brut, a obtenu des cristaux jaunâtres très durs d'un sel qui n'est autre que du sulfate de potasse, différant du sulfate de potasse ordinaire par sa forme et par la présence d'une demi-molécule d'eau. Sa formule, d'après l'analyse, est $KO,SO^3 + 1/2\,HO$. On l'obtient en faisant cristalliser le sulfate ordinaire en présence du phénylsulfite, mais il renferme toujours des traces de matière organique. On peut le soumettre à une nouvelle cristallisation. Il perd 4,6 pour 100 d'eau à 150 degrés ; 100 parties d'eau en dissolvent 9,82.

Préparation. — Le sulfate sodico-tripotassique, qui forme la plus grande partie du sulfate de potasse du commerce, donne par des recristallisations répétées des dépôts de cristallisations variables contenant toujours de la soude. Pour obtenir le sulfate de potasse pur, on dissout 644 grammes de sulfate double dans l'eau bouillante, on ajoute, par petites portions, 149 grammes de chlorure de potassium. Il se forme un premier dépôt de sulfate pur, et le refroidissement en donne un second ; on peut évaporer l'eau jusqu'à ce qu'elle soit saturée à l'ébullition, et l'on obtient un troisième dépôt par le refroidissement ; on peut en obtenir ainsi un quatrième et même un cinquième avant qu'il se dépose du sel marin. Ensuite, c'est du sulfate double qu'on obtient (Sonstadt).

État naturel. — Ce sel, connu des anciens chimistes sous le nom de *tartre vitriolé*, d'*arcanum duplicatum*, de *sel polychreste* de Glaser, de *sel de duobus*, de *nitre vitriolé*, se rencontre souvent à l'état naturel. Il se présente sous forme d'aiguilles fines ou de croûtes dans les laves du Vésuve (*glusérite*, *arcanite*, *aphtalose*). On le trouve dans les cendres de varech, dans les salines de betteraves, dans les eaux de la mer, dans tous les carbonates impurs ou potasses du commerce. Le sulfate se rencontre en quantité considérable dans les mines de Stassfurt; c'est la source la plus importante des sels de potasse (voy. t. V).

BISULFATE DE POTASSE ANHYDRE, $KO,2SO^3$.

Propriétés. — Le sel anhydre est en aiguilles solubles dans l'eau.

1 partie de ce sel mise en présence de 40 parties d'eau s'y dissout aisément avec des phénomènes thermiques très caractéristiques. La dissolution a lieu

d'abord avec un refroidissement notable; au bout d'une minute environ, le thermomètre remonte et l'on observe une élévation de température rapide d'abord, puis plus lente et qui cesse au bout de cinq à six minutes. Le réchauffement s'élève à $+ 0^{Cal},58$ pour 1 équivalent de sel.

Le premier phénomène est dû à la dissolution pure et simple du bisulfate anhydre, et le second à sa combinaison avec l'eau (Berthelot).

$$SO^3 + SO^4K = S^2O^7K \text{ dégage } + 13^c,1.$$

(Berthelot.)

Le bisulfate de potasse a pour densité 2,277; il fond, d'après Jacquelain, à 210 degrés; d'après Schultz, il entre en fusion seulement au delà de 300 degrés. Il forme avec une dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium, de l'hyposulfite de potasse (Drechsel) :

$$2(KO, 2SO^3) + KS, HS = 2(KO, S^2O^2) + KO, HO, 2SO^3.$$

Lorsqu'on dissout à la fois du sulfate neutre et du bisulfate de potasse dans l'eau, et qu'on évapore la solution jusqu'à cristallisation, on obtient des sels acides qui, suivant que l'un ou l'autre sel prédomine, renferment le sulfate neutre et l'acide hydraté en différentes proportions. Philipps et Jacquelain ont obtenu un sel ayant pour formule $2(KO, SO^3) + SO^3, HO$.

Préparation. — Pour obtenir le bisulfate de potasse anhydre, on fond ensemble 1 équivalent de sulfate neutre, 1 équivalent d'acide sulfurique, puis on termine l'opération en faisant passer un courant d'air à 400 degrés (Schultz).

On peut encore le préparer en chauffant ensemble du chlorosulfate de potasse et du sulfate neutre (Schiff) :

$$2HO, HO, 2SO^3 + KCl, 2SO^3 = 2(KO, 2SO^3) + HCl.$$

Il se forme tout d'abord dans la préparation du bisulfate de potasse hydraté.

Pour préparer le bisulfate anhydre, M. Berthelot fait agir l'acide anhydre sur le sulfate de potasse sec et fond le sel résultant au bain d'huile, vers 180 degrés, dans un courant d'acide carbonique sec. La masse obtenue offre exactement la composition S^2O^7K.

BISULFATE DE POTASSE HYDRATÉ, $KO, 2SO^3, HO$.

Propriétés. — Le bisulfate de potasse hydraté cristallise en octaèdres orthorhombiques $a^1a^1 = 132$ degrés; $a^2a^2 = 96° 38'$; $b^{1/2} b^{1/2} = 142° 44'$ (base). D'après Marignac, la prédominance de la face p donne souvent à ces cristaux une forme tabulaire.

Les cristaux de bisulfate de potasse conservent leur transparence jusqu'à 149 degrés et fondent seulement à 315°,5 (Graham), 200 degrés (Mitscherlich),

210 degrés (Schultz), en perdant seulement une trace d'eau, en une huile claire, qui, par le refroidissement, se prend en une masse dure, blanche, transparente. Leur densité est 2,478 (Playfair et Joube). Ce sel a une saveur très amère et une réaction acide.

La chaleur spécifique du bisulfate, rapportée à l'unité de poids, est égale à 0,244 (Kopp), et rapportée au poids équivalent à 33,2.

1 équivalent, dissous dans 200 H^2O^2 environ, vers 15 degrés, absorbe — 3^c,3 (Berthelot).

La chaleur de formation du bisulfate solide a été mesurée par Graham et Berthelot :

$$SO^4H \; solide + SO^4K \text{ dégage } + 7^c,5.$$

Il se dissout dans l'eau en absorbant de la chaleur ; 1,07 partie de ce sel (renfermant 1 partie de bisulfate anhydre) se dissout :

A 0°	dans	2,95	parties d'eau.
20	—	2,08	—
40	—	1,59	—
100	—	0,88	—

(Kremers.)

La solution saturée bout à 105 degrés (Griffith), 108 degrés (Kremers).

La solution dans environ 1/2 partie d'eau bouillante se prend par le refroidissement en une masse cristalline, formée d'aiguilles. Si la solution a été faite dans une plus grande quantité d'eau chaude, il se forme un sulfate renfermant d'autant moins d'acide sulfurique qu'il y a plus d'eau, et cela jusqu'à une certaine limite (Geiger).

Dans les liqueurs très étendues, on ne réussit pas, même en présence d'un excès considérable d'acide sulfurique, à empêcher la formation de sulfate neutre par le refroidissement (Graham).

Ces phénomènes avaient conduit à penser que le bisulfate de potasse est partiellement dissocié dans ses dissolutions. M. Berthelot a repris l'étude de cette question à l'aide des méthodes thermiques.

En mêlant des liqueurs renfermant respectivement un équivalent d'acide sulfurique et un équivalent de sulfate neutre, dissous dans 2 litres d'eau, il a constaté une absorption de — 1^{Cal},04.

Faisant varier ensuite successivement les proportions d'acide, il a obtenu :

SO^4K(87 gr. = 1 lit.)	+ SO^4H(49 gr. = 1 lit.)	dégage	— 1,23,
—	+ 2 SO^4H	—	— 1,59,
—	+ 5 SO^4H	—	— 1,84,
—	+ 10 SO^4H	—	— 1,90.

On voit que l'absorption tend vers une limite voisine de — 2^{Cal},0 et correspondant à la transformation intégrale du sulfate neutre en bisulfate. C'est

encore cette limite que l'on atteint par l'addition d'équivalents successifs de sulfate neutre dissous à la solution de bisulfate.

La formation du bisulfate dissous, en présence d'un grand excès d'acide, correspond donc à un dégagement de $15^{Cal},7 - 2^{Cal},0 = 13^{Cal},7$. C'est précisément la chaleur dégagée dans l'union des acides forts monobasiques avec les bases alcalines.

Voyons maintenant l'effet de la dilution. M. Berthelot a constaté que l'absorption de chaleur produit par le mélange de l'acide et du sel neutre à équivalents égaux est d'autant plus faible que la dilution est plus considérable. En effet :

			Cal.
SO^4K(1 éq. = 1 lit.) +	SO^4H(1 éq. = 1 lit.)	dégage	— 1,23,
— (1 éq. = 2 lit.)	— (1 éq. = 2 lit.)	—	— 1,04,
— (1 éq. = 4 lit.)	— (1 éq. = 4 lit.)	—	— 0,98,
— (1 éq. = 10 lit.)	— (1 éq. = 10 lit.)	—	— 0,80.

On voit donc que la proportion d'acide et de sel neutre combinés n'est plus que de 40 pour 100 pour une dilution de 20 litres. Ceci explique le dégagement de chaleur observée quand on dilue les solutions de bisulfate et la séparation des cristaux de sulfate neutre.

Quant à l'absorption de chaleur qui accompagne la formation du bisulfate dissous, elle est la résultante de deux phénomènes thermiques de signe contraire, la combinaison et la dissolution. La formation du bisulfate solide dégage $+ 7^{Cal},4$. La chaleur de dissolution du bisulfate est $- 8^{Cal},96$. La somme algébrique de ces deux nombres est une quantité négative :

$$-8,96 + 7,92 = -1,04.$$

Le bisulfate de potasse n'est pas décomposé au-dessous du rouge (Mitscherlich). L'oxyde de carbone réduit le bisulfate de potasse à l'aide de la chaleur; il se forme du sulfure de potassium et il se dégage de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux. La préparation du bisulfate hydraté sera décrite à l'article *Sodium*.

QUADRISULFATE DE POTASSE, $KO,4\,SO^3,6\,HO$.

Le quadrisulfate de potasse se présente en cristaux flexibles déliquescents, fusibles à 61 degrés. Il perd son eau vers 235 degrés seulement. On ne peut le dissoudre sans le décomposer, l'humidité de l'air produit le même effet au bout de peu de temps (Lescœur).

Le quadrisulfate de potasse $KO,4\,SO^3,6\,HO$ s'obtient en faisant dissoudre à chaud du sulfate de potasse dans l'acide sulfurique. Il se forme par refroidissement des cristaux en grandes lames nacrées.

On obtient le sel $KH^3S^4O^{16}$ en dissolvant le sulfate neutre dans 3 molécules d'acide $SO^3,2\,HO$; le produit ne se concrète pas à — 201 degrés; si l'on emploie un peu moins d'acide, le sel se dépose en un amas de longues aiguilles. Cette

combinaison fond à 95 degrés et présente un phénomène très marqué de surfusion (Schultz).

On obtient un quadrisulfate ayant pour formule $KO,4SO^3,HO$ en dissolvant du bisulfate de potasse anhydre dans l'acide fumant. Il cristallise en prismes transparents, fusibles à 168 degrés. Il ne fume pas à l'air (Schultz, Sellack).

On peut obtenir un autre sulfate, ayant pour formule $3KO,HO,4SO^3$. Pour cela, on fait dissoudre du bisulfate de potasse dans un excès d'eau. On concentre la dissolution à l'aide de la chaleur, jusqu'à ce que par le refroidissement elle donne des cristaux mais en petite quantité. On concentre de nouveau l'eau mère, on obtient une nouvelle cristallisation. En répétant plusieurs fois ces opérations, on obtient d'abord du sulfate neutre, puis le sulfate quadribasique et enfin du bisulfate.

Par une forte calcination ce sulfate se transforme en sulfate neutre. Les cristaux se présentent tantôt sous la forme de lames minces, hexagonales, tantôt sous l'apparence lamellaire; ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique (Marignac).

HYPOSULFATE DE POTASSE, KO,S^2O^5.

Propriétés. — L'hyposulfate de potasse est anhydre, inaltérable, et possède une saveur amère. Il cristallise, comme le sulfate de potasse, en prismes hexagonaux (Walchner-Huren). Ce sel est soluble dans l'eau; à la température ordinaire il faut 16,5 parties d'eau pour en dissoudre une partie, tandis que la même quantité n'exige que 1,58 partie d'eau bouillante.

Les cristaux possèdent le pouvoir rotatoire (Pape). Ils sont hémièdres et le sens de l'hémiédrie est intimement lié au sens du pouvoir rotatoire (Bichat). Ils décrépitent par la chaleur. A une haute température le sel se dédouble en gaz sulfureux et en sulfate neutre.

Un équivalent d'hyposulfate de potasse, se dissolvant dans $200H^2O^2$ environ vers 15 degrés, absorbe — $6^{Cal},5$ (Thomsen).

Préparation. — L'hyposulfate de potasse s'obtient en précipitant l'hyposulfate de baryte par le sulfate ou le carbonate de potasse. Le sulfate de potasse en excès cristallise le premier, car il est moins soluble, et, en continuant ensuite à concentrer la dissolution, on obtient des cristaux d'hyposulfate. On peut encore précipiter l'hyposulfate de manganèse par la potasse caustique. Rathke l'obtient en faisant digérer du peroxyde de plomb dans une solution chaude de bisulfite de potasse. Il se forme ainsi de l'hyposulfate et du sulfate de potasse.

TRITHIONATE DE POTASSE, KO,S^3O^5.

Propriétés. — Le sel cristallise en petits prismes orthorhombiques terminés en biseaux très aigus : ils sont fort nets et réfléchissent bien la lumière.

$$ll' = 140°,35; \quad lM = 164,15; \quad n : n = 134.$$

Rapport des axes :

$$a : b : c = 0,9062 : 1 : 1,3955.$$

(La Provostaye.)

Sa saveur est salée et amère. Il est neutre et inaltérable à l'air, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Un équivalent de KO, S^3O^5 dissous dans $200 H^2O^2$ vers 15 degrés absorbe 6°,6 (Thomsen).

Chauffé au rouge, il se décompose en soufre, acide sulfureux et sulfate de potasse (Langlois).

Par l'ébullition avec le sulfate de cuivre, il donne du sulfure de cuivre et de l'acide sulfurique.

Le monosulfure de potassium le transforme en hyposulfite sans dépôt de soufre :

$$KO,S^3O^5 + KS = 2(KO,S^2O^2).$$

(Chancel et Diacon.)

Dissous dans l'eau, il n'est pas décomposé à la température ordinaire par les acides étendus. A l'état solide, il n'est même pas altéré par l'acide chlorhydrique concentré. Soumise à un courant électrique, sa dissolution se transforme en sulfate acide. L'acide sulfurique agit vivement sur lui en dégageant de la chaleur; il se dépose du soufre et il se dégage de l'acide sulfureux. Avec l'acide azotique, il se forme un dépôt de soufre et il se dégage des vapeurs nitreuses.

Il ne précipite pas les dissolutions des sels de plomb et de baryte (Langlois).

Avec une dissolution étendue de potasse, le trithionate donne la réaction suivante :

$$2(S^3O^5,KO) + 3KO = 4(SO^2,KO) + S^2O^2KO.$$

(Fordos et Gélis.)

Préparation. — Ce sel a été découvert par Langlois, qui l'a obtenu en chauffant à une douce température une solution de sulfite acide de potasse avec du soufre :

$$3(KO,2SO^2,HO) + S = 2(KO,S^3O^5) + KO,SO^2 + 3HO.$$

Une portion du trithionate de potasse se décompose par la chaleur; il se forme une petite quantité de sulfate et un dépôt de soufre, et il se dégage de l'acide sulfureux. On filtre au bout de quelques jours la liqueur chaude, et l'on obtient, par le refroidissement, des cristaux de trithionate qui sont mélangés à une petite quantité de soufre et de sulfate. On les purifie par une nouvelle cristallisation (Langlois).

On l'obtient encore par l'action de l'acide sulfureux sur l'hyposulfite de potasse:

$$2(KO,S^2O^2) + 3SO^2 = 2(KO,S^3O^5) + S.$$

Dans une solution d'hyposulfite de potasse dans 8 parties d'eau et 1 partie d'alcool, chauffée et maintenue concentrée par une addition d'hyposulfite, on fait passer un courant d'acide sulfureux, jusqu'à ce que la liqueur devienne jaune et n'absorbe plus de gaz sulfureux. Il se dépose d'abondants cristaux de trithionate de potasse qu'on purifie en les dissolvant dans de l'eau chauffée entre 60 et 70 degrés, et en ajoutant à la liqueur étendue 8 fois son poids d'alcool à 84 centièmes, puis laissant refroidir (Plessy).

Rathke mélange des solutions de sulfite acide et d'hyposulfite de potasse.

Spring l'obtient en versant goutte à goutte du chlorure de soufre dans une dissolution aqueuse de sulfite de potasse. La liqueur s'échauffe et, par le refroidissement, il se dépose des cristaux de trithionate de potasse. Il reste dans les eaux mères de l'hyposulfite qu'on peut séparer en les traitant par l'alcool.

L'équation suivante exprime cette réaction :

$$3(KO,SO^2) + S^2Cl = KO,S^3O^5 + KO,S^2O^2 + KCl.$$

MM. Chancel et Diacon emploient un procédé basé sur la réaction suivante :

$$KS + 2(KO,2SO^2) + 4SO^2 = 3(KO,S^3O^5).$$

Ils transforment 2 équivalents de potasse en bisulfite de potasse, par un courant d'acide sulfureux, puis ils versent rapidement ce bisulfite dans une dissolution renfermant 1 équivalent de monosulfure. On agite continuellement le mélange. La liqueur s'échauffe et ne laisse pas déposer de soufre. On termine en faisant passer un courant d'acide sulfureux jusqu'à refus.

Pour obtenir le sel cristallisé par cette méthode, il faut faire évaporer rapidement le liquide en le plaçant, en couche mince, dans des vases plats, reprendre par de l'eau à 60 degrés environ, additionner d'un peu d'alcool, filtrer et abandonner au refroidissement.

TÉTRATHIONATE DE POTASSE.

Propriétés. — Ce sel est anhydre; il est blanc et peu stable, mais il se conserve bien au contact de l'air quand il est desséché (Plessy).

1 équivalent de KO,S^4O^5, dissous dans $200\,H^2O^2$ environ, vers 15 degrés, absorbe — $6^{Cal},2$ (Thomsen).

Il forme avec le monosulfure de potassium de l'hyposulfite de potasse et un dépôt de soufre :

$$KO,S^4O^5 + KS = 2(KO,S^3O^2) + S.$$

Par l'ébullition avec le sulfate de cuivre, il ne se forme pas de sulfure ; la potasse n'y détermine pas de précipité de soufre (Chancel et Diacon).

Traité par la potasse en dissolution, le tétrathionate donne du sulfite et de l'hyposulfite de potasse :

$$2(S^4O^5,KO) + 3KO = 2(SO^2,KO) + 3(S^2O^2,KO).$$

(Fordos et Gélis.)

Préparation. — On obtient le tétrathionate de potasse en ajoutant peu à peu de l'iode à une solution concentrée d'hyposulfite de potasse jusqu'à ce que la coloration de l'iode cesse de disparaître. On redissout le précipité dans l'eau bouillante ; on filtre et on ajoute de l'alcool à la dissolution. Par le refroidissement, il se dépose de gros cristaux (Fordos et Gélis). On l'obtient à l'état pulvérulent par l'action de l'acide tétrathionique sur l'acétate de potasse (Kessler). Sous cette forme, il est plus stable qu'à l'état de cristaux.

On l'obtient encore en décomposant par du sulfate de potasse le tétrathionate de baryte, et traitant la dissolution aqueuse filtrée par de l'alcool absolu.

PENTATHIONATE DE POTASSE, KO,S^5O^5.

Ce sel s'obtient en saturant l'acide pentathionique par la potasse. Il cristallise en prismes clinorhombiques :

$$mm = 95°24'; \quad b^{1/2}b^{1/2} = 101°38'; \quad d^{1/2}d^{1/2} = 112°12'.$$

(Rammelsberg.)

Traité par une dissolution étendue de potasse, le pentathionate de potasse est décomposé en hyposulfite :

$$2(S^5O^5,KO) + 3KO = 5(S^2O^2,KO).$$

(Fordos et Gélis.)

L'existence des pentathionates a été récemment révoquée en doute par M. Spring.

SULFITES DE POTASSE.

On en connaît trois qui correspondent aux principaux sulfates :
Un sulfite neutre KO,SO^2, qui cristallise avec deux molécules d'eau ;
Un sulfite acide $KO,HO,2SO^2$, et le métasulfite $KO,2SO^2$.

SULFITE NEUTRE, KO,SO^2.

Propriétés. — Ce sel cristallise en octaèdres clinorhombiques. On l'obtient encore en doubles pyramides à six faces tronqueés et présentant souvent le prisme à six pans intermédiaire (Bernhardi).

Ce sel a une saveur amère ; il est blanc et soluble dans l'eau ; il se dissout dans son poids d'eau froide ; il est plus soluble dans l'eau bouillante. L'alcool le précipite de cette dissolution.

M. Berthelot a trouvé les nombres suivants pour la chaleur de neutralisation de l'acide sulfureux par la potasse :

S^2O^4 *dilué* $+ 2KO$ *diluée*, à 13° dégage $+15,9 \times 2$,
S^2O^4 — $+KO$ — — $+16,6$,

d'où il résulte que la fixation du second équivalent de potasse sur le bisulfite d'abord formé dégage $+ 15^{Cal},2$.

La formation de l'hydrate de sulfite neutre $KO,SO^3,2HO$, décrit par Marignac, dégage $+ 0^{Cal},17$, valeur inférieure à la solidification de l'eau. Cet hydrate est donc formé avec absorption de $- 0^{Cal},56$, depuis l'eau solide.

La formation du sulfite de potasse depuis SO^2 gaz et KO anhydre dégage $+ 53,^{Cal},1$. Enfin la chaleur de formation du sel solide depuis les éléments est de $+ 136^{Cal},3$.

L'acide chlorhydrique concentré ne déplace pas complètement l'acide sulfureux du sulfite neutre. Réciproquement, l'acide sulfureux exerce une action décomposante sur le chlorure de potassium, ainsi que l'indiquent les mesures thermiques.

Chauffé dans une atmosphère d'azote, le sulfite neutre se transforme intégralement en sulfure et en sulfate :

$$4SO^3K = 3SO^4K + KS.$$

M. Berthelot a montré que dans ces conditions il ne se dégage pas d'acide sulfureux, contrairement aux assertions de Muspratt.

Exposé à l'air, le sulfite neutre se transforme en sulfate en absorbant de l'oxygène. Calciné avec du charbon, il se réduit à l'état de monosulfure.

Les agents réducteurs détruisent également le sulfite : avec le protochlorure

d'étain il se forme du sulfure d'étain ; l'acide chlorhydrique et le zinc donnent de l'acide sulfhydrique ; enfin au contact du zinc en tournure, la dissolution du sulfite de potasse se réduit rapidement en hydrosulfite (Schutzenberger).

Préparation. — On obtient ce sel en saturant de gaz sulfureux la moitié d'une solution de potasse libre ou de carbonate de potasse jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit chassé, puis ajoutant la seconde moitié de la solution alcaline et laissant évaporer la liqueur au-dessus de l'acide sulfurique.

BISULFITE DE POTASSE, $KO,H\Theta,S^2O^4$.

Le bisulfite de potasse n'existe qu'en dissolution. Mais par l'action de la chaleur ou du temps il se transforme bientôt en métasulfite isomérique, ainsi que l'a montré M. Berthelot par les mesures caloriques.

Quant aux cristaux décrits par Muspratt, Marignac et Rammelsberg comme des bisulfites, ce sont en réalité des métasulfites secs ou hydratés.

MÉTASULFITE DE POTASSE, KO,S^2O^4.

Propriétés. — Ce composé a été caractérisé par M. Berthelot, en étudiant de plus près le sel qui se sépare en écailles par refroidissement d'une solution concentrée de carbonate de potasse saturée par l'acide sulfureux. Muspratt et Marignac l'avaient envisagé comme un bisulfite anhydre ; mais M. Berthelot a montré qu'il diffère du bisulfite normal par sa chaleur de formation, sa stabilité, son aptitude à former des hydrates et sa décomposition pyrogénée.

La formation du bisulfite de soude dégage $+ 16^{Cal},6$, et sa transformation immédiate en sulfite neutre, en présence d'un second équivalent de potasse, dégage $+ 15^{Cal},2$. Mais si, avant d'ajouter le second équivalent d'alcali, on porte la solution du bisulfite à 100 degrés, la liqueur refroidie ne dégage plus que $+ 12^{Cal},9$, quand on la sature par la potasse.

On doit en conclure que le bisulfite change d'état dans ses dissolutions ; il se transforme lentement à froid, plus rapidement à chaud, en métasulfite stable avec un dégagement de $+ 2^{Cal},6$. Quant à la chaleur totale de formation du métasulfite dissous, depuis la potasse et l'acide sulfureux elle est de $+ 19^{Cal},2$, valeur supérieure à la chaleur de neutralisation de tous les acides connus ; ce qui s'explique, puisqu'elle comprend deux effets successifs.

Rammelsberg et Marignac avaient décrit un hydrate cristallisé qu'ils considéraient comme le bisulfite normal S^2O^4,KO,HO. Ils l'ont obtenu en sursaturant une dissolution saturée et bouillante de carbonate par un courant d'acide sulfureux, puis ajoutant à la liqueur de l'alcool absolu. Le précipité cristallin, lavé à l'alcool absolu puis redissous dans l'eau, donne une dissolution sursaturée ; abandonnée à elle-même en vase clos, cette solution donne des prismes

droits à base rhombe, d'une saveur amère et sulfureuse, ne rougissant pas le tournesol.

M. Berthelot a montré que la quantité d'eau de cet hydrate est inférieure à celle qu'indique la formule proposée par Rammelsberg et Marignac. De plus, cet hydrate, loin de perdre aisément par la chaleur son excès d'acide à la façon du bicarbonate de potasse, perd uniquement son eau à 120 degrés et devient anhydre en conservant tout son acide sulfureux.

M. Berthelot a donc été conduit à envisager ce composé comme un hydrate de métasulfite. Cette manière de voir est confirmée par l'identité de la chaleur de dissolution du sel anhydre et du sel hydraté ($-5^{Cal},6$), et par les changements de constitution de l'hydrate récemment dissous qui se traduisent par une ascension très sensible du thermomètre dans l'espace de quelques minutes.

Voici les principales données thermiques relatives au métasulfite telles qu'elles résultent des expériences de M. Berthelot :

$S^2 + O^5 + K$	dégage	$+184^{Cal},7$,
S^2O^4 *gaz* $+ KO$ *anhydre*	—	$+66^{Cal},9$,
SO^2 *gaz* $+ SO^3K$ *solide*	—	$+13^{Cal},8$.

Le métasulfite sec ne perd pas d'acide sulfureux même à 150 degrés. Au rouge sombre, on observe un dégagement d'acide sulfureux, mais il ne se forme pas trace de sulfite neutre. La décomposition s'accomplit nettement d'après l'équation :

$$2S^2O^5K = 2SO^4K + SO^2 + S.$$

Le bisulfite, au contraire, se scinde en acide sulfureux et en sulfite :

$$S^2O^5K = SO^3K + SO^2,$$

en dégageant un volume d'acide sulfureux double du métasulfite.

Enfin, en continuant l'action progressive de la chaleur dans une atmosphère d'azote sec, le résidu de la calcination du métasulfite ne renferme que du sulfate sans mélange de sulfure.

Préparation. — L'hydrate de métasulfite s'obtient en sursaturant de gaz sulfureux une solution concentrée de potasse à basse température. Le sel cristallise spontanément ou mieux par addition d'alcool.

En desséchant cet hydrate à 120 degrés, on obtient le métasulfite anhydre S^2O^5K, que Muspratt et Marignac avaient signalé sous le nom de bisulfite anhydre.

HYPOSULFITE DE POTASSE, KO,S^2O^2.

Propriétés. — L'hyposulfite de potasse forme deux hydrates de composition et de forme cristalline différentes.

Hydrate prismatique. — Obtenu par les méthodes indiquées plus bas, l'hyposulfite de soude cristallise en prismes minces à 4 pans dont la formule est $(KO,S^2O^2)^3,HO$ (Rammelsberg). Cet hyposulfite prismatique est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Il est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il est inaltérable à l'air quand il est parfaitement neutre, mais il s'oxyde rapidement quand il renorme un excès de potasse. Sa chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids est égale à 0,197 (Pape); rapportée au poids équivalent, elle est égale à 18,7. Un équivalent dissous dans 200 H^2O^2 environ, vers 15 degrés, absorbe — $2^{Cal},3$ (Berthelot).

Cet hyposulfite de potasse a toutes les propriétés de l'hyposulfite de soude.

Au-dessus de l'acide sulfurique, une partie de cette eau commence à se dégager à la température ordinaire; mais il ne se déshydrate entièrement qu'à 200 degrés.

Vers 500 degrés, l'hyposulfite de potasse n'éprouve aucune décomposition; vers 550 degrés, il se change en polysulfure et sulfate. Une température un peu plus haute détruit à son tour le polysulfure avec sublimation de soufre (Berthelot).

Hydrate octaédrique. — En mêlant une solution étendue, presque bouillante, de chromate de potasse neutre avec une solution de pentasulfure de potassium et laissant refroidir lentement, on obtient de l'hyposulfite de potasse qui se dépose sous la forme de gros cristaux octaédriques à base rhomboïdale.

Si l'on concentre l'eau mère, on obtient des primes hexagonaux à sommet dièdre. Si la liqueur est trop concentrée, elle se prend en une masse verte gélatineuse ou en une masse d'aiguilles brillantes.

Les cristaux octaédriques ont pour formule $2(S^2O^2,KO)+3\,HO$ (Dopping). Kessler leur attribue la formule $3\,(KO,S^2O^2)+5\,HO$.

Les cristaux prismatiques ont pour formule KO,S^2O^2,HO. Ils perdent leur eau à 100 degrés, mais plus rapidement de 150 à 200 degrés (Dopping). Kessler n'a pu obtenir ce sel.

Les cristaux octaédriques se séparent quelquefois de la solution qui renferme l'hyposulfite prismatique avant ou après la cristallisation de celui-ci. On en détermine immédiatement le dépôt en projetant dans la solution un cristal octaédrique. Ces octaèdres sont incolores et très brillants. Ils s'effleurissent rapidement à 40 degrés ou dans une atmosphère séchée par l'acide sulfurique.

M. Plessy a décrit un hyposulfite ayant pour formule $KO,S^2O^2+2\,HO$. On l'obtient sous forme de très beaux cristaux en faisant bouillir le sulfate neutre avec de la fleur de soufre pendant quinze à vingt minutes. On filtre la liqueur et on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse. En abandonnant le liquide clair dans un endroit sec, on obtient de très beaux cristaux, qui, d'après Kessler, auraient la composition de l'hyposulfite $3(KO,S^2O^2)+5\,HO$.

Préparation. — L'hyposulfite de potasse s'obtient en faisant bouillir du soufre avec du sulfite neutre de potassium.

Un autre mode de préparation consiste à dissoudre du soufre jusqu'à saturation dans une solution de potasse caustique, et à faire passer un courant d'acide sulfureux dans la liqueur jusqu'à ce que le soufre soit presque complètement précipité.

L'hyposulfite de potasse se forme encore lorsqu'on verse goutte à goutte une solution de bisulfite de potasse dans une solution de sulfure de potassium.

Drechsel l'obtient en faisant agir une solution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium sur du pyrosulfate de potasse.

Lorsqu'on laisse reposer, dans un flacon ouvert, une solution alcoolique de foie de soufre, le même sel se produit par oxydation et, à mesure qu'il se forme, il se dépose aux bords de la liqueur sous forme de petits cristaux incolores (Berzelius).

Kessler le prépare en ajoutant peu à peu une solution de bichromate de potasse à une solution chaude de pentasulfure de potassium. Il se précipite du sesquioxyde de chrome, d'après la réaction suivante:

$$2KS^5 + 4(KO,2CrO^3) + HO = 5(KO,S^2O^5) + 4(Cr^2O^3) + 2KO,HO.$$

La liqueur filtrée et évaporée à 30 degrés donne des prismes minces à quatre pans de l'hydrate prismatique $(KO,S^2O^2)^3,HO$ (Rammelsberg).

SÉLÉNIATES ET SÉLÉNITES DE POTASSE.

SÉLÉNIATE DE POTASSE, KO,SeO^3.

Ce sel présente une grande analogie avec le sulfate de potasse et, comme lui, ne contient pas d'eau de cristallisation (Berzelius). Il est isomorphe avec ce sulfate. Il est aussi soluble à chaud qu'à froid. Il fuse comme le nitre sur des charbons ardents (Mitscherlich).

On le prépare en mêlant intimement et faisant détoner 1 partie de sélénium avec 2 parties d'azotate de potasse, et dissolvant la masse dans l'eau ; la liqueur, abandonnée au repos, laisse déposer des cristaux de séléniate de potasse.

BISÉLÉNIATE DE POTASSE, $KO,HO,2SeO^3$.

On l'obtient en mêlant le séléniate neutre avec de l'acide sélénique. Il est isomorphe avec le bisulfate de potasse (Mitscherlich).

SÉLÉNITE NEUTRE DE POTASSE, KO,SeO^2.

Ce sel cristallise en prismes tabulaires à quatre pans, très déliquescents, lorsqu'on abandonne sa solution sirupeuse sur l'acide sulfurique. Nilson lui attribue la formule KO,SeO^2,HO.

On l'obtient en saturant l'acide sélénieux par la potasse; par évaporation de la solution il se dépose sous la forme de petits grains cristallins, très solubles

dans l'alcool et insolubles dans l'eau. Chauffé au rouge sombre, le sélénite de potasse entre en fusion et prend une couleur jaune qui disparaît par le refroidissement (Berzelius).

BISÉLÉNITE DE POTASSE, $KO,2\,SeO^2$.

Il s'obtient en ajoutant au sélénite neutre de potasse un équivalent d'acide sélénieux. Sa solution, évaporée à consistance sirupeuse, laisse déposer des cristaux penniformes. Il attire l'humidité de l'eau, se dissout en petite quantité dans l'alcool et abandonne son excès d'acide lorsqu'on l'expose pendant longtemps à la chaleur rouge (Berzelius).

Ces cristaux se déposent dans une solution concentrée et perdent un équivalent d'eau à 100 degrés, ou après dessiccation sur l'acide sulfurique. Nilson a obtenu sous la forme de prismes tubulaires à quatre pans le bisélénite $KO,2\,SO^5,HO$.

QUADRISÉLÉNITE, $KO,4\,SeO^2$.

Il est incristallisable. Après avoir été desséché, il repasse très rapidement à l'état liquide (Berzelius).

Nilson a obtenu, sous la forme de prismes très brillants, un tétrasélénite auquel il attribue la formule $KO,2\,SeO^2,HO+2\,(SeO^2,HO)$. Ces prismes sont inaltérables à l'air et sont très solubles dans l'eau. Ils perdent 5,45 d'eau à 100 degrés.

TELLURATES DE POTASSE.

TELLURATE NEUTRE DE POTASSE, $KO,TeO^3,5\,HO$.

On obtient ce sel en saturant l'acide tellurique par la potasse caustique. Comme il est peu soluble dans les alcalis, il se dépose sous la forme d'une masse coagulée, molle et visqueuse, qui fond par la chaleur et qui, reprise par l'eau, se dépose à zéro sous la forme de petits prismes. Précipité peu à peu par l'alcool de sa dissolution aqueuse, le tellurate de potasse se présente sous la forme de gouttes oléagineuses, qui se prennent ensuite en un amas de cristaux prismatiques. En évaporant sa dissolution aqueuse à une douce chaleur, on obtient une masse gommeuse et fendillée, qui se redissout dans l'eau. C'est sous cette forme qu'on l'obtient en évaporant à siccité un mélange d'acide tellurique et de carbonate de potasse, dissous dans l'eau. La dissolution, abandonnée dans le vide sur l'acide sulfurique, laisse déposer le sel sous la forme d'une croûte cristalline, qui s'hydrate à l'air et se change en carbonate de potasse et en bitellurate de potasse.

On peut encore obtenir le tellurate neutre en chauffant du tellure avec de l'azotate de potasse.

BITELLURATE DE POTASSE, $KO,2TeO^3,4HO$.

Propriétés. — Le bitellurate de potasse cristallise sous la forme de houppes blanches. Il a une saveur métallique et peu alcaline. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Quand on fait évaporer à siccité, au bain-marie, la dissolution saturée à la température de l'ébullition, il ne se forme pas de cristaux, mais au contraire la dissolution se dessèche en une masse blanche gommeuse de l'hydrate $KO,2TeO^3,4HO$. Soumis à l'action de la chaleur, il devient anhydre, jaunit à une température inférieure au rouge, et se transforme en quadritellurate insoluble tant dans l'eau que dans les acides (Berzelius).

Si à du tellurate neutre on ajoute un excès d'acide acétique et qu'on fasse évaporer la liqueur, celle-ci se trouble par suite de la séparation de quadritellurate. En desséchant la masse saline à une température d'environ $+100$ degrés, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide acétique, le bitellurate se reproduit et reste quand on extrait l'acétate par l'alcool (Berzelius).

Préparation. — Il se forme quand on traite le carbonate de potasse par l'acide tellurique sans le secours de la chaleur. Mais la manière la plus sûre de le préparer consiste à dissoudre ensemble deux équivalents d'acide tellurique et un équivalent de carbonate de potasse dans une petite quantité d'eau bouillante, et à laisser la liqueur refroidir lentement. Quand on conserve le tellurate neutre dans un flacon mal bouché, il se forme à la longue un dépôt de bitellurite sous la forme de grains durs, formés d'un amas de petits cristaux.

QUADRITELLURATE DE POTASSE, $KO,4TeO^3$.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide ainsi que dans les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique. L'hydrate de potasse pur le dissout par fusion et l'acide azotique par une ébullition prolongée.

Le quadritellurate se forme quand on dissout ensemble 4 équivalents d'acide tellurique et 1 équivalent de carbonate de potasse dans l'eau bouillante; par le refroidissement, il cristallise en houppes fines, jaunâtres. On l'obtient aussi en mêlant une dissolution saturée de bitellurate de potasse avec une petite quantité d'acide azotique qu'on ajoute peu à peu, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de quadritellurate.

On le prépare encore en faisant fondre de l'acide tellureux avec du nitre à une température qui ne dépasse pas le rouge naissant. On dissout la masse dans l'eau, on y ajoute un léger excès d'acide azotique, on y fait digérer le précipité pendant quelques heures, on le sépare par filtration et on le lave avec de l'eau froide, qui toutefois en dissout une petite quantité.

TELLURITES DE POTASSE.

TELLURITE NEUTRE, KO,TeO^2.

On le prépare en faisant fondre équivalents égaux d'acide tellureux et de carbonate de potasse et élevant graduellement la température pour empêcher la projection de la masse. On obtient ainsi une combinaison qui fond au rouge et qui, par le refroidissement, se prend en gros cristaux réguliers, qui ne se dissolvent que très peu dans l'eau froide, mais davantage dans l'eau bouillante. Évaporée sur l'acide sulfurique, dans une atmosphère exempte d'acide carbonique, la dissolution s'épaissit peu à peu jusqu'à la consistance d'un sirop, puis elle se prend en une masse cristalline et grenue, inaltérable à l'eau. Sa réaction est alcaline et sa saveur caustique. Sa dissolution absorbe l'acide carbonique de l'air et donne naissance à un autre tellurite (Berzelius).

BITELLURITE DE POTASSE, $KO,2\,TeO^2$.

Il se forme quand on fond ensemble 2 équivalents d'acide tellureux et 1 équivalent de carbonate de potasse. Le mélange fond au-dessous du rouge, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, d'une dureté remarquable, incolore et demi-transparente. Le sel fondu est jaune. L'eau le décompose; à froid, elle laisse une poudre blanche, mais, à chaud, elle le dissout complètement; par le refroidissement, la liqueur abandonne des cristaux grenus de quadritellurite de potasse, et il reste en dissolution du tellurite neutre. Toutefois, le bitellurite de potasse peut être obtenu par voie humide, sous forme cristalline; il suffit de le dissoudre dans l'eau bouillante et de mélanger la liqueur avec une dissolution de tellurite neutre; en évaporant la liqueur au bain-marie, le bitellurite se dépose contre les parois du vase, sous la forme d'une croûte cristalline dure, difficile à enlever, et caractérisée par la propriété d'être décomposée par l'eau froide et de se dissoudre sans altération dans l'eau bouillante (Berzelius).

QUADRITELLURITE DE POTASSE, $KO,4TeO^2,4HO$.

Il se présente en grains cristallins, d'un aspect nacré, parmi lesquels il est possible de distinguer, à l'aide du microscope, des prismes courts ou des tables à six pans, tantôt isolés, tantôt concrétionnés. Ce sel, qui se produit par la décomposition du bitellurite dans l'eau, peut être obtenu en faisant bouillir pendant quelque temps de l'acide tellureux avec une dissolution de carbonate de potasse et filtrant la liqueur bouillante; le sel se dépose par le refroidissement. Le quadritellurite de potasse ne peut pas être mis de nouveau au contact de l'eau sans subir une décomposition. A froid, il se transforme en tellurite neutre et en acide tellureux cristallisé; à chaud, il se dédouble en bitellurite, et la liqueur

laisse déposer de l'acide tellureux sous la forme d'une poudre très dure. Soumis à l'action de la chaleur il se boursoufle comme le borax, perd son eau et fond au rouge naissant en donnant un liquide jaune se transformant, par le refroidissement, en un verre limpide et incolore qui se comporte avec l'eau bouillante comme le sel cristallisé (Berzelius).

CARBONATE DE POTASSE, KO,CO^2.

PROPRIÉTÉS.

Sel anhydre. — Le carbonate neutre de potasse KO,CO^2 est blanc; il a une saveur âcre et légèrement alcaline. Il est déliquescent et très soluble dans l'eau.

D'après Ohms, 1 partie de sel anhydre se dissout dans:

1,05	parties d'eau à.............	3 degrés.
0,9	—	12 —
0,49	—	70 —

D'après Poggiale, 100 parties d'eau dissolvent:

83,12	de sel anhydre à.........	0 degrés.
88,72	—	10 —
94,06	—	20 —
100,09	—	30 —
106,20	—	40 —
112,90	—	50 —
129,24	—	60 —
127,10	—	70 —
134,25	—	80 —
143,18	—	90 —
153,66	—	100 —
205,11	—	135 —

D'après Mulder, 100 parties d'eau dissolvent :

89,5	parties de carbonate	de potasse à.....	0 degrés.
109	—	—	10 —
112	—	—	20 —
114	—	—	30 —
117	—	—	40 —
121	—	—	50 —
127	—	—	60 —
133	—	—	70 —
140	—	—	80 —
147	—	—	90 —
156	—	—	100 —
167	—	—	110 —
181	—	—	120 —
196	—	—	130 —
205,1	—	—	135 —

D'après Gerlach, 100 parties d'eau à 15 degrés dissolvent 108,4 parties de carbonate de potasse. La solution saturée bout à 135 degrés (Poggiale, Legrand, Kremers).

D'après Dalton, la solution la plus concentrée, renfermant 48 pour 100 de sel anhydre, possède une densité de 1,54 à 15 degrés et bout à 113 degrés.

D'après Legrand, la solution saturée renferme pour 100 parties d'eau 20,550 parties de sel et bout à 135 degrés.

Pour chaque gramme de carbonate de potasse, dissous dans 100 grammes d'eau, le point de congélation de la solution est abaissé de 0°,317 (Rüdorff). D'après de Coppet, le point de congélation ne s'abaisserait pas proportionnellement à la température. Mais plus la solution est concentrée, plus le point de congélation est abaissé pour chaque gramme contenu dans 100 parties d'eau.

Le carbonate de potasse est insoluble dans l'alcool; il est insoluble dans l'ammoniaque concentrée, dont la densité est $D = 0,880$. La dissolution concentrée de carbonate de potasse y est également fort peu soluble et exige 30 fois son volume d'ammoniaque pour s'y dissoudre; mais une solution concentrée de carbonate de potasse dissout l'ammoniaque concentrée, 100 volumes peuvent en dissoudre 83 volumes (S. Proctor).

La densité du carbonate de potasse anhydre est de 2,264 (Kersters), 2,267 (Filhol). Sa densité à zéro est 2,3 et à son point de fusion, 2,2 (Quincke), 2,00 (Brunin).

Le tableau suivant dû à Gerlach donne les densités des solutions de carbonate de potasse à 15 degrés :

TENEUR EN KO,CO^2.	DENSITÉ.	TENEUR EN KO,CO^2.	DENSITÉ.	TENEUR EN KO,CO^2.	DENSITÉ.
1	1,00914	19	1,18265	37	1,38272
2	1,01829	20	1,19286	38	1,39476
3	1,02743	21	1,20334	39	1,40673
4	1,03558	22	1,21402	40	1,41870
5	1,04572	23	1,22459	41	1,43108
6	1,05513	24	1,23518	42	1,44338
7	1,06454	25	1,24575	43	1,44573
8	1,07396	26	1,25681	44	1,46807
9	1,08337	27	1,26787	45	1,48041
10	1,09278	28	1,27893	46	1,49314
11	1,10258	29	1,28999	47	1,50588
12	1,11238	30	1,30105	48	1,51861
13	1,12219	31	1,31261	49	1,53135
14	1,13199	32	1,32417	50	1,54408
15	1,14179	33	1,33573	51	1,55728
16	1,15200	34	1,34729	52	1,57048
17	1,16222	35	1,35885		
18	1,17234	36	1,37082		

La chaleur spécifique du carbonate de potasse rapportée à l'unité de poids est égale à 0,216 (Regnault), 0,206 (Kopp).

Marignac a déterminé les chaleurs spécifiques des solutions de carbonate de potasse et a obtenu les résultats suivants :

Formule.	Équivalents doubles.	Chaleur spécifique.			Chaleur moléculaire.			Température.
		$50\,H^2O^2$	100	200	$50\,H^2O^2$	100	200	
—	—	—	—	—	—	—	—	—
$K^2O^2C^2O^4$	138,3	0,8458	0,9104	0,9513	878	1765	3556	22-27
		0,8509	0,9157	0,9543	884	1775	9567	21-52

M. Berthelot a mesuré la chaleur de formation des carbonates de potasse dissous, en faisant agir des solutions d'acide carbonique contenant de $1^{gr},820$ à $1^{gr},250$ de CO^2 par litre, sur des solutions alcalines. Il a trouvé :

CO^2 *dissous* + KO (1 éq. = 2 lit.) dégage........ $+10^{Cal},10$,
$2CO^2$ — + KO — — .... $+11^{Cal},00$.

L'influence d'un excès d'acide et de base est négligeable, il en est de même pour la dilution. Ces composés sont donc assez stables en présence de l'eau, bien que légèrement dissociés.

A partir des éléments on a pour la chaleur de formation :

Carbonate $C + O^3 + K$.................... $+138^{Cal},9$,
Bicarbonate $C^2 + O^6 + K + H$................ $+232^{Cal},7$.

Le carbonate de potasse est fusible à 1200 degrés (Quincke). Il est indécomposable par la chaleur seule ; mais, lorsqu'on le soumet à l'action de la vapeur d'eau, il est décomposé et se transforme en hydrate de potasse (Gay-Lussac).

Le carbone agit sur le carbonate de potasse à une température élevée et donne naissance à du potassium ; c'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation du potassium par le procédé Brünner.

L'hydrogène sulfuré sec à la température de 160 degrés ne donne avec le carbonate de potasse sec qu'une petite quantité de sulfhydrate de sulfure.

Lorsque le carbonate de potasse est en dissolution, l'hydrogène sulfuré n'en chasse pas complètement l'acide carbonique, et l'on obtient une dissolution contenant du bicarbonate et du sulfhydrate de sulfure de potassium en quantités équivalentes (Baur). La chaux, en présence d'une petite quantité d'eau, transforme le carbonate de potasse en hydrate de potasse. Dans une liqueur étendue la réaction inverse a lieu.

Le carbonate de potasse n'est point décomposé par voie humide par le sulfure d'antimoine, contrairement à ce qui a lieu pour le carbonate de soude qui, dans ces conditions, forme du kermès. C'est un moyen de reconnaître la présence d'une petite quantité de carbonate de soude dans le sel de potasse (Terreil).

Hydrates. — Stœdeler a décrit un hydrate de carbonate de potasse cristallisé, dont la formule est $2(KO,CO^2) + 3$. Ce sont de gros prismes clinorhombiques ayant plusieurs centimètres de longueur. Ce savant a obtenu ces cristaux dans une préparation d'acide uroxanique par l'acide urique et la potasse ; on peut les obtenir par l'évaporation d'une solution de carbonate de potasse légèrement

alcaline. Ces cristaux ne sont déliquescents que dans une atmosphère très humide.

Berzelius a décrit l'hydrate $KO,CO^2 + 2HO$, obtenu en laissant refroidir lentement une dissolution de carbonate de potasse de 1,6 de densité. Ce sel est en longues tables rhomboïdales, ou en octaèdres rhombiques. Il est très déliquescent. M. Bérard avait analysé l'hydrate de carbonate de potasse et lui avait assigné la formule KO,CO^2+2HO. M. Pohl a fait remarquer que les nombres obtenus par M. Bérard ne s'accordent pas avec cette formule, mais avec celle d'un hydrate à 4 équivalents d'eau $KO,CO^2,4HO$. Seul, M. Giese a réussi à obtenir un hydrate ayant la composition $KO,CO^2,2HO$.

M. Pohl a analysé un carbonate de potasse hydraté, qui s'était formé dans une solution saturée de ce sel et renfermée dans un flacon bien bouché; sa composition correspond à la formule $2(KO,CO^2),3HO$; il se présente sous la forme de gros prismes hexagonaux pointus. Il perd un équivalent d'eau à 100 degrés et devient $KO,CO^2,2HO$. Si on le soumet plusieurs jours à une température de 135 degrés environ, il devient anhydre et perd la forme cristalline.

Le carbonate de potasse forme avec le carbonate de soude un carbonate double KO,CO^2,NaO,CO^2+12HO qui sera étudié plus tard (voy. Sodium).

PRÉPARATION.

Composition des cendres des végétaux. — Les végétaux contiennent de la potasse unie à divers acides organiques, tels que les acides acétique, malique, oxalique, tartrique, etc. — Lorsqu'on soumet à la calcination ces différents sels, on les transforme en carbonate de potasse ; aussi les cendres des végétaux contiennent-elles toujours du carbonate de potasse.

Le carbonate de potasse provenant du lessivage des cendres n'est pas pur ; il est toujours mélangé à différents sels solubles, tels que le sulfate, le chlorure et le silicate de potasse.

La quantité de carbonate de potasse réelle contenue dans les potasses du commerce varie avec les essences de bois qui ont servi à préparer les cendres. D'autre part, une même plante fournit des quantités de cendres très variables, avec la nature du terrain et les conditions atmosphériques qui ont accompagné son développement.

Le tableau suivant fait connaître les résultats fournis par l'incinération complète de divers végétaux herbacés :

NOMS DES PLANTES.	PROPORTION DE CENDRES EN CENTIÈMES.	OBSERVATEURS.
Chara fœtida	54,6 à 68,4	Schultz, Fleeth.
Fucus nodosus	16,2 à 18,4	Gœdechens.
Equisetum arvense	19,0	Witting.
Alopecurus pratensis.	7,8	Wery et Ogstone.
Bromus erectis	5,2	Id.
— mollis.	5,8	Id.
Holcus lanatus.	6,4	Id.
Phloeum pratense	5,3	Id.
Poa annua	2,8	Id.
Carex acuta.	3,7	Witting.
Eryophorum vaginatum	2,8	Id.
Juncus communis	3,7	Id.
Arenaria media	27,9	Horms.
Asparagus officinalis.	6,0 à 6,7	Heraputh.
Agrostemma Githago.	13,2	Rühling.
Anthemis arvensis.	9,7	Id.
Achillea millefolium.	13,5	Way et Ogstone.
Centaurea cyanus	7,3	Rühling.
Cychorium intybus.	15,7	Richardson.
Chrysanthemum segetum.	8,5	Bangert.
Leontodon taraxacum	8,9	Graham.
Brassica campestris	7,3	Heraputh.
— napus	4,4	Bär.
— oleifera.	12,2	Ritter et Knop.
Columna vulgaris	6,3	Röthe.
Mercurialis perennis.	13,1	Rietler.
Ajuga reptans	9,4 à 10,4	Röthe.
Medicago sativa	10,1	Way et Ogstone.
Pisum sativum.	8,0	Id.
Trifolium pratense	8,1 à 8,8	Id.
Linum usitatissimum	2,3 à 4,1	Mayer et Brazier.
Chelidonium majus	6,8	Rühling.
Plantago lanceolata	8,7	Way et Ogstone.
Primula farinosa	8,6	Wittstein.
Galium mollugo	7,4	Vielguth.
Atropa belladona	12,5	Souchay.
Chêne	3,3	Berthler.
Tilleul	5,0	Id.
Noyer	3,0	Staffel.
Châtaignier.	3,3	Id.
Hêtre.	0,4	Karsten.
Pin	0,25	Wittstein.
Sapin.	0,28	Id.
Mélèze.	1,1 à 2,9	Id.
Bouleau.	0,3	Id.
Aune.	2,0 à 2,6	Röthe.
Prunier.	1,6	Berthier.
Vigne.	3,7	Crasso.
Vigne.	2,5	Hruschauer.

Le tableau suivant donne les quantités de cendres fournies par les diverses parties d'une même plante :

NOMS DES PLANTES.	TRONC.	ÉCORCE.	RACINES.	FEUILLES.	OBSERVATEURS.
Primus avium..............	1,3	10,4	»	»	Engelmann.
— mahalcb.......	1,6	11,2	»	»	Berthier, Kittel.
Betula alba................	0,3	1,3	»	»	Wittstein.
Æseulus hippocastanum .. .	0,2	2,8	»	»	Stoffel.
Juglans regia...............	3,3	6,6	»	»	Id.
Citrus aurantium......... .	3,0	6,4	»	13,7	Ruwney et Blow.
Beta vulgaris...............	2,7	»	7,1	17,9	Way et Ogstone.
Cynara seolymus...........	4,4	»	11,2	28,3	Id.
Cichorium intibus..........	»	»	3,6	15,7	Richardson.

Les exemples ci-après montrent l'influence de la saison, sur la proportion de cendres. Ce tableau comme les précédents est extrait de la *Chimie industrielle* de Knapp :

NOMS DES PLANTES.	PROPORTIONS DE CENDRES EN CENTIÈMES		OBSERVATEURS.
	AU PRINTEMPS.	A L'AUTOMNE.	
Laminaria digitata.............	14,6	8,3	Anderson.
Æsculus hippoeastanum (tronc)...	10,9	3,3	Staffel.
— — (écoree)...	8,7	6,6	Id.
Juglans regia (tronc)...........	10,0	3,0	Id.
— — (écorce)..........	8,7	6,4	Id.

La potasse la plus pure est celle qui provient des cendres de bouleau et la moins bonne est celle de pin (Berthier).

Les cendres traitées par l'eau donnent une lessive qui, évaporée, laisse un résidu soluble appelée *salin;* 100 kilogrammes de cendres en laissent ordinairement 10 kilogrammes. Dans divers pays la *charrée* ou partie insoluble sert à amender les terres.

Voici quelques analyses de salin et de charrée :

TABLEAU I. — D'APRÈS HIRTING.

	ÉLÉMENTS DE 100 PARTIES DE CENDRES.	BOIS DE HÊTRE.	AIGUILLES DE SAPIN.	TIGES DE FÈVES.	TIGES DE POIS.	TIGES DE POMMES DE TERRE.
Partie soluble dans l'eau.	Carbonate de potasse	11,72	10,72	13,32	4,16	»
	— de soude	12,56		16,06	8,27	»
	Chlorure de sodium	traces		0,28	4,63	»
	Sulfate de potasse	3,49	1,95	3,24	10,75	»
	Silicate de potasse	»	3,90	»	»	»
	Total	27,77	16,57	32,90	27,81	6,97
Partie insoluble dans l'eau.	Carbonate de chaux	49,54	63,22	39,50	47,80	48,68
	Magnésie	7,74	1,86	1,92	4,05	3,75
	Phosphate de chaux	3,32	6,35	6,43	5,15	6,73
	— de magnésie	2,92		6,66	4,37	
	— de fer basique	0,74	0,88	3,49	0,90	1,31
	Alumine	1,51	0,71		1,20	2,75
	Oxyde de manganèse	1,59	»	»	»	»
	Silice	4,87	10,31	7,97	8,71	29,81
	Total	72,23	83,33	65,97	72,18	93,03

TABLEAU II. — D'APRÈS BERTHIER.

	ÉLÉMENTS DE 100 PARTIES DE CENDRES.	BOIS DE CHARME.	CHARBON DE CHARME.	CHARBON DE HÊTRE.	BOIS DE CHÊNE.	CHARBON DE CHÊNE.	ÉCORCE DE CHÊNE.	BOIS DE TILLEUL.	BOIS DE BOULEAU.	BOIS D'AUNE.	BOIS DE SAPIN.	CHARBON DE SAPIN.	BOIS DE PIN.	BOIS DE MURIER.	BOIS DE NOYER.	SUREAU.	PAILLE DE BLÉ.	TIGES DE POMMES DE TERRE.	FOUGÈRES.
Partie soluble dans l'eau,	Acide carbonique	»	4,43	3,65	2,88	4,39	1,45	2,96	2,72	»	7,66	7,34	2,89	5,82	3,11	7,71	traces	0,26	4,35
	— sulfurique	»	1,30	1,19	0,97	0,90	0,37	0,81	0,37	1,24	0,80	3,75	1,67	2,09	0,78	2,06	0,20	0,97	1,62
	— chlorhydrique	»	0,83	0,85	0,01	0,62	0,04	0,19	0,03	0,06	0,08	»	0,92	1,01	0,08	0,13	1,31	0,50	3,19
	— silicique	»	0,18	0,16	0,02	0,15	0,05	0,17	0,16	»	0,26	1,09	0,18	»	0,08	0,06	3,53	»	»
	Potasse	»	9,12	10,45	8,11	9,43	4,33	6,55	12,72	»	16,80	15,32	4,41	13,16	11,27	21,54	5,05	2,	19,84
	Soude	»	2,14									22,55	3,53	2,91					
	Total	19,22	18,00	16,30	12,00	15,50	6,25	10,80	16,00	18,80	25,70	50,00	13,60	25,00	15,40	31,50	10,10	4,20	29,00
Partie insoluble dans l'eau.	Acide carbonique	26,92	24,43	27,53	34,99	26,91	37,32	35,75	26,04	25,17	17,17	10,75	32,71	31,75	32,33	22,06	»	»	17,96
	— phosphorique	8,1!	7,22	4,77	0,71	6,27	»	2,51	3,61	6,25	3,14	0,90	0,91	1,36	4,19	5,83	1,08	»	5,68
	— silicique	4,05	3,20	4,85	3,36	1,52	1,03	1,80	4,62	4,06	5,97	6,50	4,19	2,19	3,67	2,25	73,36	»	15,48
	Chaux	31,31	35,75	35,66	48,41	39,95	47,78	46,50	43,85	40,76	29,72	13,60	38,51	34,85	37,06	34,57	5,72	»	30,39
	Magnésie	6,33	5,70	5,86	0,53	7,15	0,75	1,97	2,52	2,03	3,28	4,35	9,56	3,48	3,84	1,76	»	»	0,50
	Oxyde de fer	1,30	0,08	1,25	»	0,09	»	0,09	0,42	2,92	10,53	11,15	0,09	6,38	3,50	0,08	2,42	»	0,50
	Oxyde de manganèse	2,76	5,70	3,77	»	2,60	6,98	0,54	2,94	»	4,48	2,75	0,36	0,98	»	1,26	0,25	»	0,50
	Total	80,78	82,08	83,70	88,00	84,49	93,86	89,20	84,00	81,2	74,3	50,0	86,4	75,0	84,6	68,5	89,9	95,8	71,0

Incinération des plantes. — Suivant les contrées, on emploie des procédés différents pour recueillir les cendres.

Dans les Carpathes et dans certains pays montagneux, d'un accès difficile, on brûle le bois avec ses feuilles. On entasse les cendres dans un tronc de sapin creusé qu'on incline légèrement et auquel on met le feu par le bas. La flamme que l'on alimente avec des écorces s'élève vers la partie supérieure, et, lorsque le bois est complètement brûlé, les cendres se trouvent transformées en une masse frittée.

En Silésie, on n'emploie que des bois pourris ; les troncs, sciés par morceaux de 1^m,50 à 1^m,80, sont disposés sur des pierres plates, établies sur une aire bien battue et recouverte d'une légère couche de cendres. A mesure que la masse s'affaisse, on ajoute de nouvelles quantités de combustible jusqu'à ce qu'on juge la quantité de cendres obtenues suffisante. On conduit le feu de manière à obtenir un produit à moitié fondu.

Le procédé suédois consiste à brûler des arbres morts dans des fosses à l'abri du vent et à soumettre les cendres à une nouvelle calcination ; après les avoir transformées en une sorte de mortier, on dispose un bûcher composé de couches alternatives de billes de sapins et de cendres, puis on y met le feu, et, lorsque toute la masse est arrivée à une température élevée, on enlève le bois non brûlé et l'on brasse la masse avec des ringards.

On donne le nom de *vaidasse de Kolberg* à une cendre de bois agglomérée de même par une seconde calcination à haute température.

En Pologne on prépare une espèce de cendres, appelées *cendres bleues :*

Dans de l'argile on creuse une fosse carrée de 1^m,50 à 1^m,80 de côté sur 1 mètre de profondeur, dont l'aire est bien battue et dont les côtés sont revêtus de pierres. Dans le fond on met une couche de cendres, et par-dessus, des barreaux de fer, destinés à supporter une couche épaisse de bois (on emploie ordinairement du chêne, du bouleau, du hêtre, de l'orme et de l'érable). Quand la flamme se montre à la partie supérieure, on modère le feu en y versant une lessive de cendres. On y ajoute successivement du bois et de la lessive, et, quand la fosse est pleine, on retire les morceaux de bois non brûlés qui se trouvent à la partie supérieure et on laisse refroidir. On obtient ainsi un bloc solide que l'on casse en morceaux. La qualité supérieure forme le *bleu-couronne.*

Les cendres bleues de Prusse sont préparées de la même manière.

A Dantzig on prépare les cendres en mélangeant 60 parties de cendres de bois ordinaires, 10 parties ockras, 3 parties de charbon de bois et 10 parties d'eau, et calcinant le mélange jusqu'à ce que le charbon soit brûlé et que la masse soit agglomérée. On obtient, par le refroidissement, une masse sonore aussi dure que la pierre, d'une teinte marbrée, de couleur grise.

Les procédés indiqués précédemment tendent tous à disparaître et à être remplacés par le suivant, qui consiste à lessiver les cendres et à soumettre la lessive à une évaporation à sec.

On incinère généralement le bois dans des fosses où l'on puisse régler le tirage et empêcher la température de s'élever par trop. Il faut avoir le soin de s'assurer si les cendres ne contiennent pas de terre ni des cendres de tourbe, ces dernières

ne renfermant pas d'alcali mais du sulfate de chaux qui, en présence du carbonate de potasse, donne du sulfate de potasse et du carbonate de chaux.

Lessivage des cendres. — On soumet en général les cendres à trois lessivages; les deux premières lessives servent à former le salin et la troisième est destinée à commencer l'opération suivante.

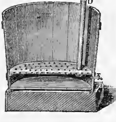


Fig. 3.

On emploie pour le lessivage des cendres, des tonneaux sciés par le milieu et munis d'un double fond, comme l'indique la figure; on recouvre ce double fond percé de trous d'une couche de paille et l'on met par-dessus les cendres. On recueille la liqueur à la partie inférieure par le robinet a ; β est un tuyau d'aspiration.

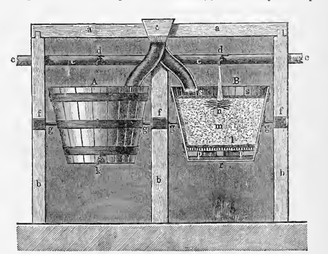


Fig. 4.

Le système indiqué par la figure suivante est bien plus commode. Les cuves sont mobiles autour de l'axe métallique g g; on les retourne pour les vider. Pour les charger, on étend une couche de paille sur le double fond; on verse les cendres par l'entonnoir e communiquant avec la cuve par une manche de toile. On recouvre les cendres d'une nouvelle couche de paille.

L'eau arrive par le robinet *d* et est reçue sur un bouchon de paille *n*. Quelquefois, avant d'introduire les cendres, on les humecte d'eau, afin de former une boue épaisse, mais le plus souvent on se contente de bien tasser les cendres dans les cuves. Pour faire le lessivage, on commence par verser sur les cendres la lessive faible, provenant d'une opération précédente, jusqu'à ce qu'elle dépasse la couche supérieure de $0^m,04$ à $0^m,05$; on établit alors la couche de paille supérieure et l'on abandonne le tout au repos. Au bout de quatre heures on soutire la lessive; puis on remplit de nouveau la cuve avec de l'eau ordinaire; on fait écouler la lessive au bout de deux heures; on la reverse de nouveau sur les cendres, et on la soutire encore une seconde fois au bout de deux heures. On mélange cette lessive à la première. On remplit de nouveau la cuve d'eau et on laisse au repos pendant quelques heures; on soutire et l'on obtient ainsi la lessive faible. On retourne les cuves et l'on fait tomber leur contenu dans des chariots. Le résidu forme la charrée et sert d'engrais à l'agriculture.

En France on mélange le liquide avec les cendres; on brasse le tout; on laisse reposer et l'on décante la lessive.

Calcination du salin. — Le salin est ordinairement coloré en brun par des matières organiques: en le calcinant au contact de l'air, il devient blanc, et on lui donne le nom de potasse perlasse (*pearl ashes, cendres perlées*).

Cette opération est effectuée dans un four composé d'une sole C, de deux foyers latéraux A, A, qui n'atteignent que jusqu'aux deux tiers de sa profondeur, et d'une cheminée d'appel K, placée au-dessus de l'ouverture de la sole; quelquefois la cheminée d'appel n'existe pas et les gaz s'échappent par l'ouverture.

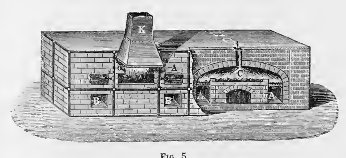


Fig. 5.

Le four allemand a un seul foyer et une cheminée basse à chacun des angles. Dans d'autres fours, le foyer est sous la sole, qu'il chauffe d'abord, puis la flamme pénètre dans le four et s'échappe comme précédemment.

On commence par chauffer le four pendant cinq ou six heures, puis on introduit la charge en plusieurs fois, de manière à ne pas trop refroidir le four. On ferme la porte et, avec un ringard, on suit la marche de l'opération. Autant que possible, il faut éviter que la masse n'entre en fusion, ce qui rend le travail plus difficile; car alors la matière forme une masse compacte, et la combustion ne se propage que difficilement. Cet accident est dû à un feu trop vif et à un excès d'eau dans le sel. Il faut, pour que l'opération marche bien, que la matière

reste toujours divisée en grumeaux de faible dimension. Au bout d'une heure, le salin est complètement déshydraté; il faut alors pousser la température jusqu'au rouge vif, sans amener la fusion, à l'aide d'une flamme très oxydante. On a le soin de briser tous les morceaux un peu gros, de manière que l'oxydation se fasse complètement. Quand l'opération a été bien conduite et que le travail est terminé, la masse présente l'aspect d'un sable fortement chauffé. Alors, avec une spatule en fer, l'ouvrier écrase les morceaux de potasse de manière à les réduire en petits fragments de la grosseur d'une noisette. La potasse est ensuite retirée du four avec des râteaux et on la met rapidement dans des barils pour l'empêcher de s'hydrater au contact de l'air humide.

Dans l'Amérique du Nord, on soumet le salin à deux dissolutions et à deux calcinations, et, par suite, on obtient une potasse plus pure que celle d'Europe; c'est la *potasse perlash.* La *potasch* des Américains, ou *potasse rouge* d'Amérique, se distingue des potasses d'Europe ou de la *potasse perlasse* d'Amérique en ce que les lessives, avant d'être soumises à l'évaporation, sont préalablement rendues caustiques par une addition de chaux et ne sont pas ensuite soumises à la calcination.

Les potasses portent dans le commerce des noms qui rappellent leur origine. On distingue les potasses d'Amérique, de Russie, de Toscane, de Naples, des Vosges, de Trèves, de Kazan, etc.

Ces potasses, suivant leur provenance, contiennent plus ou moins de carbonate de potasse; c'est ce qui résulte des analyses suivantes :

MATIÈRES.	POTASSE DE RUSSIE.	POTASSE D'AMÉRIQUE ORDINAIRE.	POTASSE D'AMÉRIQUE PERLASSE.	POTASSE DE TRÈVES.	POTASSE DE DANTZICK.	POTASSE DES VOSGES.
Potasse et soude..........	67,0	67,4	65,5	62,5	52,3	38,5
Acide carbonique.........	22,0	10,3	26,7	17,3	26,4	26,4
Sulfate de potasse.........	5,6	13,4	6,9	14,3	13,2	12,8
Chlorure de potassium.....	0,4	1,7	0,3	3,8	1,2	19,1
Eau et matières insolubles..	4,9	0,2	0,5	2,1	6,9	3,1
Total..........	99,9	100,0	99,9	100,0	100,0	99,9

Ces analyses sont dues à Vauquelin.

Les analyses suivantes sont plus récentes :

MATIÈRES.	PESIER.						MAYER.	HERMANN.	BASTELAER.
	POTASSE DE TOSCANE.	POTASSE DE RUSSIE.	POTASSE AMÉRICAINE brute.	POTASSE AMÉRICAINE perlasse.	POTASSE DES VOSGES.	POTASSE DE RUSSIE.	POTASSE AMÉRICAINE 3e QUALITÉ.	POTASSE DE KAZAN.	POTASSE DE RUSSIE.
Carbonate de potasse....	74,10	69,61	68,04	71,38	38,63	50,84	38,47	77,97	50,84
— de soude.....	3,00	3,09	5,85	2,31	4,17	12,14	6,03	»	12,14
Sulfate de potasse.......	13,47	14,11	15,32	14,38	38,84	17,44	53,34	17,06	17,44
Chlorure de potassium...	0,95	2,09	8,15	3,64	9,16	5,80	»	3,96	5,80
Eau hygrométrique......	7,28	8,82	»	4,56	5,34	10,18	»	»	10,18
Insoluble..............	1,20	2,28	2,64	2,73	3,80	3,60	1,54	0,21	3,60
Total.........	100,00	100,00	100,00	99,00	99,94	100,00	99,38 (1)	99,38 (2)	100,0 0
Degré alcalimétrique....	56°	53°,3	55°	54°,4	31°,6	47°,2	»	»	47°,2

(1) A ajouter 0,62 de chlorure de sodium.
(2) A ajouter 0,44 de phosphate de potasse et 0,34 de silice.

MATIÈRES.	BASTELAER.			MAYER.				
	POTASSE D'EUROPE.			POTASSE AMÉRICAINE VENANT DE NEW-YORK.				
				PREMIÈRE SORTE.		SECONDE SORTE.	1re QUALITÉ	2e QUALITÉ
	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 5.
Carbonate de potasse....	21,47	30,43	12,96	43,68	24,57	15,07	56,01	53,15
— de soude.....	22,99	23,90	17,07	»	4,27	4,70	»	14,01
Alcali caustique.........	4,46	9,33	21,71	49,68	44,43	38,69	5,61	4,49
Sulfate de potasse.......	20,08	25.05	23,73	4,07	16,14	19,76	27,70	21,30
Chlorure de potassium...	7,55	14,20	7,89	»	»	»	»	»
— de sodium.....	»	»	»	1,64	4,40	6,60	10,49	5,37
Eau....................	9,37	3,11	0,81	»	»	»	»	»
Matières insolubles......	14,08	3,98	15,86	0,72	6,19	15,86	0,19	1,69
Total.........	100,00	100,00	100,00	99,79	100,00	100,68	100,00	100,01
Degré alcalimétrique....	39°,0	51°,7	43°,8	»	»	»	»	»

Le tableau suivant est dû à Perier :

MATIÈRES.	POTASSE DE TOSCANE.	POTASSE PERLASSE D'AMÉRIQUE.	POTASSE ROUGE D'AMÉRIQUE.	POTASSE DE RUSSIE.	POTASSE DES VOSGES.	POTASSE DES VOSGES. Salin brut.	Potasse ordinaire épurée.	Potasse raffinée.
Carbonate de potasse...	74,10	71,38	68,04	69,61	38,63	35,00	53,90	95,24
— de soude......	3,01	2,31	5,85	3,09	4,17	16,00	23,17	2,12
Sulfate de potasse.	13,47	14,38	15,32	14,11	38,84	5,00	2,98	0,70
Chlorure de potassium...	0,75	3,64	8,15	2,09	9,16	16,00	19,69	1,70
Eau....................	7,28	4,56	n. dosée	8,82	5,34	n. dosée	»	»
Acide phosphorique, chaux et silice..............	1,19	3,73	2,64	2,28	3,86	27,00	0,26	0,24
Total.........	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

D'après Joulin, les potasses de Kazan contiennent :

Carbonate de potasse..........	72 pour 100.
Chlorure de potassium........	2 —
Sulfate de potasse............	14 —

Cendres gravelées. — La potasse connue sous le nom de *cendres gravelées* ou de *vidasse* résulte de la calcination des lies de vin : 6000 kilogrammes de lies sèches donnent 1000 kilogrammes de cendres, fournissant 500 kilogrammes de cendres gravelées, qui doivent se dissoudre dans l'eau en laissant à peine 1/16e de résidu composé de carbonate et de sulfate de chaux. Mais ces cendres ne sont pas toujours aussi riches en potasse, parce qu'elles sont préparées, non seulement avec des lies de vin, mais encore avec les marcs, les sarments de vigne ; de plus, elles sont ordinairement falsifiées avec du sable ou de la brique.

Potasse de mélasse. — La potasse de mélasse est une potasse qui provient de la calcination du résidu des mélasses dont on a retiré l'alcool par distillation. Le procédé d'extraction est le suivant : la *vinasse* (résidu de la distillation), concentrée jusqu'à 25 degrés dans des chaudières bombées, comme l'indique la figure 6, habituellement chauffées par la chaleur perdue des fours de calcination, arrive dans le réservoir *f* et de là par le canal, fermé par le tampon *t*, dans une cuve M', où on les évapore jusqu'à consistance pâteuse. Il faut la brasser avec des ringards pour éviter son agglomération. Lorsqu'elle est suffisamment



Fig. 6.

desséchée, on la fait passer dans la cuve M, où elle est incinérée. Un courant d'air qui s'introduit en B entretient la combustion. L'incinération ne doit pas être poussée trop loin, car la matière fondrait, deviendrait compacte, ce qui en rendrait le lessivage difficile ; en outre, à une température élevée, le charbon

transformerait les sulfates en sulfures. On reconnaît que la calcination est suffisante lorsque cette matière, traitée par l'eau, donne un liquide incolore par filtration. On obtient ainsi le salin brut de betterave, dont la composition chimique varie avec la qualité et la provenance des betteraves.

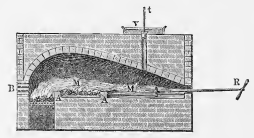


FIG. 7.

En voici quelques analyses extraites de la *Chimie* de Knapp. Le premier tableau est dû à Lefèvre :

MATIÈRES.	POUR 100 PARTIES DE SALIN			
	DE LEES.	DE DUNKIRCHEN.	D'ALBUT.	DE SOISSONS.
Carbonate de potasse.........	23,40	29,90	42,13	50,05
— de soude..........	25,52	19,66	19,22	16,54
Sulfate de potasse...........	12,95	9,88	2,55	3,22
Chlorure de rubidium.........	0,13	0,15	0,18	0,21
— de calcium..........	15,87	20,59	18,45	16,62
Matières insolubles et eau.....	22,22	19,82	17,47	13,36
Total............	100,09	100,00	100,00	100,00

D'autres échantillons, de provenances indiquées, ont donné les résultats suivants :

MATIÈRES.	KULMANN.		ESSELENS.	DUCASTEL.	LEFEBVRE.
Carbonate de potasse.....	23,6	33,7	28,98	31,68	29,05
— de soude.......	20,4	20,5	19,83	1,76	13,83
Chlorure de potassium.....	17,1	17,0	22,54	12,28	18,82
Cyanure de potassium.....	»	»	1,60	»	»
Sulfate de potasse.........	7,7	12,0	6,95	1,33	9,16
Matières insolubles........	22,8	10,5	15,31	43,47	17,01
Eau.....................	8,4	6,3	4,61	10,68	12,13
Total...........	100,0	100,0	99,82 (1)	101,20	100,00

(1) A ajouter 0,07 de carbonate d'ammoniaque et 0,11 de silice.

Le salin brut est lessivé par des lavages méthodiques dans des vases en tôle que l'on remplit aux 4/5 ; on met de l'eau de manière à couvrir le salin, puis, au bout de douze heures, le liquide est enlevé et remplacé par de l'eau; le premier liquide est versé sur une autre quantité de salin ; on obtient ainsi des liqueurs marquant 40 degrés à l'aréomètre Baumé. Un second lavage donne des dissolutions qui marquent 25 à 27 degrés; et un troisième lavage fournit des liqueurs marquant de 12 à 1 degrés qui servent pour d'autres opérations. Ces liqueurs, réunies et évaporées dans des chaudières de tôle, laissent la potasse de mélasse colorée en gris, titrant 55 à 60 degrés. Elle sert à la fabrication des savons mous.

Dans quelques fabriques, on évapore les dissolutions d'une manière méthodique, afin d'en retirer le sulfate de potasse, le chlorure de potassium, le carbonate de soude et enfin le carbonate de potasse pur. La lessive est concentrée d'abord dans une chaudière, où elle abandonne le sulfate de potasse qui est recueilli à l'aide d'écumoires. Lorsque la liqueur a atteint 40 degrés Baumé, on la verse dans des vases de tôle, profonds et ayant une forme conique. Au bout de quelques jours, le chlorure de potassium a cristallisé et formé sur les parois une croûte de plusieurs millimètres d'épaisseur. Les eaux mères sont décantées et portées à l'ébullition dans des chaudières-plates ; dans les premiers moments, il se dépose encore du chlorure de potassium, tout à fait insoluble dans les carbonates alcalins en dissolution concentrée. On fait écouler les liquides dans une série de chaudières : dans les premières, le carbonate de soude se dépose parce qu'il est moins soluble que celui de potasse, et qu'à cette température le carbonate double de potasse et de soude $NaO,CO^2,KO,CO^2,12\,HO$, ne peut pas se produire. On continue l'évaporation ; le liquide arrive dans les dernières chaudières, ne contenant plus que du carbonate de potasse. On l'évapore à siccité et l'on porte le résidu au rouge sombre pour lui donner une forme granulée. Cette potasse blanche, qui représente 21 pour 100 environ du poids du salin, renferme 91,5 de carbonate de potasse, 5,5 de carbonate de soude, 3,0 de chlorure de potassium et de sulfate de potasse.

Traitement des cendres par la chaux vive. — On dispose les cendres par tas coniques de 10 hectolitres, dans lesquels on introduit de la chaux vive en petits fragments. Par une ouverture ménagée au sommet du cône, on introduit une quantité de lessive faible bouillante suffisante pour réduire la chaux en poussière. Par suite de la température élevée que produit l'hydratation de la chaux, il s'établit une double réaction : le carbonate de potasse transforme la chaux en carbonate calcaire, et le sulfate de potasse contenu dans les cendres réagissant sur celui-ci en présence du charbon mêlé à la masse, il se forme une nouvelle quantité de carbonate de potasse. Par lixiviation de la masse, on obtient une potasse rose semblable à la potasse d'Amérique (Stœcklin).

Décomposition du sulfate de potasse par le charbon. — A Heilbronn on calcine sur la sole d'un fourneau un mélange de sulfate de potasse et de charbon. Le sulfure provenant de la réduction de la masse est traité par du bicarbonate de potasse qui déplace l'hydrogène sulfuré. La masse humide, cal-

cinée de nouveau, puis soumise à des lessivages, donne un salin de carbonate (Bohringer et Clemm).

On peut encore transformer le sulfate de potasse en carbonate par le procédé Leblanc. Cette méthode sera décrite en détail au tome V de l'*Encyclopédie.*

Extraction de la potasse du suint. — Le suint provenant de la laine des moutons renferme de la potasse et même de la potasse presque pure (Vauquelin et Chevreul).

La partie soluble du suint est, en effet, un mélange de sels à acides organiques et dont la base est la potasse mêlée à une très faible quantité de chaux et de magnésie. Ce mélange est neutre. Il ne contient pas de carbonate de potasse, mais il ne laisse par la calcination que du carbonate de potasse (Maumené et Rogelet). M. Cloez, au contraire, admet l'existence d'une petite quantité de soude, variant suivant la nature des plantes dont se nourrissent les moutons.

MM. Maumené et Rogelet ont proposé d'extraire le carbonate de potasse du suint, en soumettant l'eau de suint à l'évaporation et à la calcination. Afin d'amener l'eau de suint à un degré de concentration convenable, on place les laines dans des cuves et on les tasse, de manière à les faire servir comme organe de filtration. On les soumet alors à un lavage méthodique qui permet d'obtenir des solutions d'une densité de 1,250. L'eau de suint renferme alors plus du tiers de son poids de salin brut. On la concentre en l'évaporant à la vapeur, dans les grandes usines, à feu nu dans les petites. Amenée à la densité de 1,510, l'eau de suint bout à 125 degrés; on la monte dans les réservoirs établis sur les fours de calcination, d'où on la fait descendre par un robinet-soupape dans les fours ou dans les cornues, où on la calcine. Les fours permettent une calcination directe au moyen de la chaleur, développée par la matière elle-même; on la fait couler en couche de 10 ou 15 centimètres de hauteur, on y met le feu par la flamme d'un petit fourneau latéral, ou même par l'embrasement d'un fagot. La matière s'allume rapidement, amène le four à une température suffisamment élevée pour terminer l'opération et faire enflammer une nouvelle quantité de matière. L'opération peut se continuer ainsi indéfiniment.

Les gaz débarrassés de l'ammoniaque qu'ils renferment peuvent servir à l'éclairage. Quant au résidu, c'est un charbon très alcalin qui, lessivé, donne une dissolution de carbonate et de sulfate de potasse, une petite quantité de chlorure de potassium et une très faible proportion de sels de soude. A partir de ce moment le traitement est analogue à celui des cendres de mélasse.

M. Havrez ajoute à l'eau de suint de l'acide chlorhydrique pour saturer la potasse, puis du nitrate de soude pour former du salpêtre.

Extraction de la potasse des feldspaths. — Le procédé suivant a été proposé pour extraire la potasse et la soude des roches feldspathiques : La roche est réduite au four à réverbère avec du fluorure de calcium et du carbonate de chaux, et le produit est épuisé par un lavage méthodique pour en extraire les alcalis. La proportion de carbonate calcaire à ajouter doit être telle que le mélange renferme 3 équivalents de chaux par équivalent d'alumine et de silice

et environ 8 pour 100 de spath fluor. Il faut que la calcination soit conduite de manière que l'acide carbonique du carbonate calcaire soit complètement expulsé. La dissolution obtenue par le lessivage contient les alcalis en partie unis à la silice; on précipite celle-ci par un courant d'acide carbonique, et l'on obtient ainsi des carbonates alcalins à peu près purs. Le résidu peut être utilisé par les verriers, les fabriques de ciments hydrauliques et l'agriculture (Ward).

Une autre méthode pour obtenir le carbonate de potasse, à l'aide du feldspath et des minéraux analogues, consiste à calciner la roche avec de la chaux et à la soumettre ensuite à l'action de l'eau sous une pression de 7 à 8 atmosphères. Les proportions doivent être 100 parties de feldspath pour 139 à 188 parties de chaux. La chaux employée est à l'état d'hydrate ou de carbonate; on la mélange avec le feldspath de manière à en faire une pâte qu'on pétrit en gâteaux de $0^m,075$ à $0^m,10$ de diamètre. Après avoir fait sécher lentement ces gâteaux, on les soumet à une température qui doit être assez élevée pour qu'il n'y ait dans le mélange, après la cuisson, aucune trace de carbonate de chaux ou de chaux caustique non combinée, en sorte qu'une addition d'eau ne produirait qu'une élévation de température presque insignifiante ; plus la quantité de chaux employée est considérable, moins l'opération est longue. La cuisson terminée, la matière est pulvérisée, et, ainsi qu'il a été dit, chauffée avec de l'eau dans un récipient capable de supporter une pression de 8 atmosphères; au bout d'un espace de temps qui varie de deux à quatre heures, la décomposition s'effectue complètement. Le liquide qui surnage est fortement caustique et ne contient pas d'hydrate de chaux, mais bien toute la potasse et la soude dont la proportion s'élève de 9 à 11 pour 100 environ du poids du feldspath employé. On sature l'eau mère par l'acide carbonique, puis on l'évapore. Il se sépare d'abord un peu de silice et de l'alumine; le carbonate de soude cristallise ensuite. La liqueur décantée ne renferme plus que du carbonate de potasse. Quant à la partie insoluble dans l'eau, le mélange très intime des éléments qui la composent la rend propre à la confection d'un ciment (Meyer).

On peut encore extraire le carbonate de potasse du feldspath, en chauffant le minéral, le projetant dans l'eau et le réduisant en poudre fine. On mêle cette poudre avec de la sciure de bois humide, et on dispose ce mélange en tas avec de la paille. Les tas, arrosés avec de l'urine, sont abandonnés à la fermentation pendant six mois. On y ajoute une bouillie de chaux, en mélangeant le tout intimement; puis on en forme des briques que l'on calcine. En les lessivant, on en retire le carbonate de potasse et il reste du silicate de chaux (Lawrence).

Préparation du carbonate de potasse pur. — On prépare le carbonate de potasse parfaitement pur par l'un des procédés suivants :

1° En décomposant le sulfate de potasse pur par de la baryte et transformant la potasse en carbonate (Terreil).

2° On dissout 5 parties de sulfate de potasse dans de l'eau de Seltz, on ajoute 7 parties de carbonate de baryte précipité et l'on agite pendant quatre à cinq heures. La solution contient du carbonate de potasse sans trace de sulfate (Smith).

3° On purifie par cristallisation le bicarbonate de potasse du commerce, puis on soumet ces sels à une légère calcination dans un creuset de platine.

4° On soumet à la calcination la crème de tartre (bitartrate de potasse), et l'on reprend la masse charbonneuse par l'eau. La potasse ainsi préparée porte le nom de potasse de tartre.

Quand le carbonate de potasse est destiné aux essais par voie sèche, on se contente de calciner le tartrate avec de l'azotate de potasse. Ces deux sels, mélangés à poids égaux, donnent un mélange de carbonate et de charbon connu sous le nom de *flux noir;* il agit par son charbon comme réducteur et par son carbonate comme fondant. Le mélange de 1 partie de crème de tartre et 2 parties de salpêtre ne contient pas de charbon; c'est le *flux blanc* employé comme fondant dans la docimasie.

5° Le bioxalate (sel d'oseille), purifié par plusieurs cristallisations et décomposé par la chaleur, donne aussi du carbonate de potasse pur.

On l'obtient ne contenant qu'une trace de nitrate en calcinant l'oxalate de potasse avec du nitre. On place 50 grammes de nitre recristallisé plusieurs fois et 100 grammes d'acide oxalique dans une capsule de platine ; on ajoute un peu d'eau et l'on chauffe ; on en ajoute encore lorsque la masse est presque sèche et l'on calcine au rouge. On prépare ainsi 31 grammes de carbonate de potasse (Lawrence Smith).

Pour purifier le carbonate de potasse du commerce, on le dissout avec son poids d'eau, on agite et on laisse reposer. Le sulfate de potasse et le chlorure de potassium se déposent. On décante et l'on évapore à sec le liquide clair. On arrose la masse desséchée avec du carbonate d'ammoniaque concentré et l'on évapore : l'ammoniaque se volatilise, le silicate de potasse se transforme en carbonate de potasse et la silice se dépose ; on l'élimine par une redissolution et une filtration. On obtient ainsi un carbonate renfermant des traces de chlorure et de sulfate de potassium.

En Angleterre, pour préparer le carbonate de potasse, employé dans les fabrique de flint glass, on prend la potasse perlasse d'Amérique qu'on fond avec de la sciure de bois. La matière est ensuite reprise par l'eau et le liquide décanté est évaporé à sec dans un four à réverbère. Le résidu forme une masse noire, à laquelle on fait subir la même opération. On obtient ainsi une masse blanche, qu'on reprend par l'eau ; on concentre la liqueur pour que le sulfate de potasse se dépose, on l'enlève et l'on continue l'évaporation jusqu'à ce que le carbonate de potasse cristallise.

BICARBONATE DE POTASSE, $KO,2CO^2, HO$.

Propriétés. — Le bicarbonate de potasse cristallise en prismes rhomboïdaux, qui contiennent 1 équivalent d'eau ; sa réaction est alcaline. Il a une saveur ressemblant à celle de la potasse. Il est inaltérable à l'air et beaucoup moins soluble dans l'eau que le carbonate neutre.

100 parties d'eau à	0°	dissolvent...............	19,61	parties de bicarbonate.
—	10	—	23,23	—
—	20	—	37,92	—
—	60	—	41,35	—
—	70	—	45,24	—

(Poggiale.)

D'après Dibbitz, au contraire,

100 parties d'eau à	0°	dissolvent	....	22,45	parties de bicarbonate.
—	1	—	....	22,95	—
—	2	—	....	23,45	—
—	3	—	....	24,09	—
—	4	—	....	25,5	—
—	5	—	....	25,0	—
—	10	—	....	27,7	—
—	15	—	....	30,4	—
—	20	—	....	33,20	—
—	25	—	....	36,10	—
—	30	—	....	39,0	—
—	35	—	....	42,05	—
—	40	—	....	45,25	—
—	45	—	....	48,6	—
—	50	—	....	52,15	—
—	55	—	....	55,9	—
—	60	—	....	60,0	—

100 parties d'eau à 10 ou 11 degrés dissolvent 25,1 parties de bicarbonate et forment un liquide qui a pour densité 1,536 (Anton). Le bicarbonate de potasse est très peu soluble dans l'eau ; 1 partie de bicarbonate se dissout dans 1200 parties d'alcool (Gmelin).

La tension de dissociation du bicarbonate de potasse en solution saturée est de 461 millimètres à 85 degrés (Dibbits).

La formation du bicarbonate depuis les éléments :

$$C^2 + O^6 + K + H \text{ dégage } + 232^c,7.$$

(Berthelot.)

Le bicarbonate de potasse sec se décompose faiblement à 100 degrés, un peu plus vite de 100 à 110 degrés. Une température de 100 degrés le transforme presque entièrement en carbonate neutre.

D'après M. Gautier, le bicarbonate ne se décompose pas sensiblement dans le vide entre 25 et 30 degrés. A 100 degrés il se dissocie nettement, mais moins rapidement que le bicarbonate de soude.

Séché à l'air en présence de l'eau, il se décompose rapidement. Lorsque le poids est devenu constant, il renferme 32 pour 100 de carbonate neutre. Dissous dans l'eau saturée d'acide carbonique et abandonné dans un vide partiel de $0^m,30$ à $0^m,40$, le bicarbonate de soude atteint, au bout de sept jours, une composition constante. Il renferme alors 86,64 de $2CO^2,HO,KO$ et 19,36 de CO^2,KO. On voit donc que le bicarbonate desséché en présence de six fois son poids d'eau présente un accroissement très remarquable de sa tension de dissociation (Gautier).

A la température ordinaire dans le vide ou dans une atmosphère de gaz inerte, le bicarbonate de potasse laisse dégager de l'acide carbonique (Gernez).

Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, il se transforme d'abord en sesquicarbonate et ensuite en carbonate neutre. Toutefois, cette décomposition s'effectue

avec assez de lenteur pour qu'on puisse purifier le bicarbonate de potasse, sans perte considérable, en le laissant se déposer d'une dissolution bouillante. La dissolution du bicarbonate de potasse ne doit jamais être faite dans un vase de fer, attendu qu'une certaine quantité de fer entrerait en dissolution et colorerait le sel en jaune.

Les sels de magnésie, qui sont immédiatement précipités par le carbonate neutre de potasse, ne sont pas troublés par le bicarbonate ; cette propriété permet de distinguer les deux sels l'un de l'autre.

Quand on fait agir le bicarbonate de potasse sur une dissolution saline, on obtient ordinairement un carbonate double. Le bicarbonate d'ammoniaque se comporte en général de la même manière que le bicarbonate de potasse, tandis que le bicarbonate de soude produit avec les sels métalliques des carbonates qui sont le plus souvent cristallisés et qui ne contiennent pas de carbonate de soude.

D'après Cailletet, l'acide carbonique liquide forme avec le carbonate neutre un bicarbonate de potasse anhydre qui reste insoluble dans un excès d'acide.

Préparation. — Pour obtenir le bicarbonate de potasse, on dissout 1 partie de carbonate de potasse du commerce dans 4 à 5 parties d'eau, et l'on fait passer dans la solution de l'acide carbonique jusqu'à refus. Il se dépose bientôt des cristaux de bicarbonate de potasse qu'on lave avec de petites quantités d'eau froide. Il arrive souvent que l'acide carbonique, avant de former des cristaux de bicarbonate dans une dissolution de carbonate de potasse du commerce, y détermine d'abord un précipité floconneux d'alumine ou de silice ; on doit alors filtrer la liqueur avant de continuer le dégagement d'acide carbonique.

On peut employer dans cette préparation l'acide carbonique provenant de la décomposition d'un carbonate par un acide, ou bien l'acide carbonique qui se dégage d'une eau gazeuse, ou même celui qui provient de la fermentation alcoolique.

On obtient avec la plus grande facilité le bicarbonate de potasse en soumettant à l'action de l'acide carbonique le carbonate neutre de potasse, mêlé de charbon, qui se forme dans la calcination de la crème de tartre et qu'on humecte d'une petite quantité d'eau : la présence du charbon et de l'eau facilite l'absorption de l'acide carbonique. Le bicarbonate mêlé de charbon est traité par l'eau bouillante qui le dissout et le laisse déposer en cristaux par le refroidissement (Woehler).

Un autre mode de préparation consiste à saturer la moitié de la potasse d'une dissolution de carbonate neutre maintenue à $+40$ degrés, par l'acide acétique étendu de 3 à 4 fois son poids d'eau. L'acide est versé, par un entonnoir à long col, jusqu'au fond de la liqueur ; on agite fortement. Après avoir fait cristalliser le bicarbonate de potasse, on sature par l'acide acétique l'eau mère décantée ; on obtient ainsi le bicarbonate de potasse comme produit secondaire dans la préparation de l'acétate de potasse (Schlmeyer, Tölip).

On peut encore l'obtenir en chauffant une dissolution aqueuse de carbonate de potasse avec du carbonate d'ammoniaque, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque; par le refroidissement, le bicarbonate cristallise (Carthenser).

État naturel. — On a rencontré le bicarbonate de potasse, à l'état naturel, sous un arbre mort, à Chypis, dans le Valais (Suisse). M. Pisani lui a donné le nom de *kaliune*.

SESQUICARBONATE DE POTASSE, $2KO,3CO^2$.

Le sesquicarbonate de potasse $(KO)^2(CO^2)^3$ a été découvert en 1809 par Berthollet. On l'obtient en faisant bouillir pendant quelque temps une dissolution de bicarbonate de potasse, ou en dissolvant dans l'eau 100 parties de carbonate neutre et 131 parties de bicarbonate, et faisant cristalliser la liqueur.

100 parties d'eau dissolvent, d'après Poggiale :

86,86	parties de ce sel à.........	0	degrés.
102,17	—	10	—
118,22	—	20	—
133,57	—	30	—
154,54	—	40	—
177,48	—	50	—
202,46	—	60	—
228,54	—	70	—
259,93	—	80	—
294,63	—	90	—
334,22	—	100	—

Le sesquicarbonate présente des caractères qui rappellent à la fois les propriétés du carbonate neutre et celles du bicarbonate de potasse.

PHOSPHATES DE POTASSE.

L'acide phosphorique normal étant tribasique peut donner naissance à des sels de potasse à 1, 2, 3 équivalents de base :

Le phosphate de potasse acide..............	$KO,2HO,PO^5$,
— — neutre..............	$2KO,HO,PO^5$,
— — basique............	$3KO,PO^5$.

PHOSPHATE ACIDE DE POTASSE, $KO,2HO,PO^5$.

Propriétés. — Il cristallise en prismes quadratiques terminés par les faces d'un octaèdre, quelquefois en octaèdres à base carrée; $b^{1/2}\,m = 133°12'$ (Rammelsberg). Au-dessus de 200 degrés, ils perdent 2 équivalents d'eau et se transforment en métaphosphate de potasse, KO,PhO^5.

Le phosphate acide de potasse possède une saveur acide; il est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Il a pour densité de 2,298 à 2,35 (Schiff), 2,404 (Buignet). Les cristaux de phosphate acide de potasse restent brillants jusqu'à 204 degrés (Graham). Ils fondent à une chaleur plus élevée et se transforment en métaphosphate de potasse. Le phosphate acide de potasse rougit fortement le papier de tournesol, mais cette coloration disparaît par la chaleur (Vauquelin).

1 équivalent de $KO,2HO,PhO^5$ dissous dans 200 H^2O^2 environ, vers 15 degrés, absorbe — $4^{Cal},85$ (Graham).

La chaleur spécifique du phosphate acide de potasse, rapportée à l'unité de poids, est égale à 0,208; rapportée au poids équivalent, elle est égale à 28,3 (Kopp).

Préparation. — Si l'on ajoute au phosphate neutre de potasse 1 équivalent d'acide phosphorique, on produit le phosphate acide de potasse représenté par la formule $KO,(HO)^2,PhO^5$. On l'obtient encore en versant une dissolution d'acide phosphorique dans du carbonate de potasse, jusqu'à ce que la liqueur rougisse le papier de tournesol, puis neutralisant par une solution de potasse et évaporant (Mitscherlich).

PHOSPHATE NEUTRE DE POTASSE, $2KO,HO,PO^5$.

Ce phosphate, qui a pour formule $(KO)^2HO,PhO^5$, s'obtient en saturant une dissolution d'acide phosphorique par du carbonate de potasse. On évapore ensuite le tout jusqu'à cristallisation. Il se présente alors sous la forme de cristaux irréguliers (Berzelius). Suivant Graham, il ne cristallise pas. Chauffé jusqu'à l'incandescence, il se transforme en pyrophosphate. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il forme dans les dissolutions d'azotate d'argent un précipité jaune de phosphate d'argent tribasique et la liqueur devient acide après la précipitation :

$$(KO)^2HO,PhO^5 + 3(AgO,AzO^5) = AgO^3PhO^5 + 2(KO,AzO^5) + AzO^5,HO.$$

PHOSPHATE BASIQUE DE POTASSE, $3KO,PO^5$.

On obtient le phosphate basique $(KO)^3$, PhO^5 en traitant un des phosphates précédents par la potasse, et enlevant l'excès de potasse au moyen de l'alcool (Berzelius). On l'obtient encore en chauffant de l'acide phosphorique avec un excès de carbonate de potasse (Mitscherlich). Il se dissout dans l'eau bouillante et cristallise en fines aiguilles. A l'état sec, il est inaltérable à l'air; dissous, il absorbe l'acide carbonique. Si la dissolution n'est pas concentrée, il se précipite sous forme d'un liquide oléagineux qui absorbe l'humidité de l'air (Graham).

PYROPHOSPHATE DE POTASSE, $2\,KO,PO^5$.

Propriétés. — Obtenu par calcination de l'orthophosphate neutre de potasse, le pyrophosphate forme une masse blanche déliquescente, dont la solution aqueuse présente une réaction alcaline. La chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids est égale à 0,191, et rapportée au poids équivalent, 31,55 (Regnault).

La solution du métaphosphate, amenée par évaporation à l'état de consistance sirupeuse, puis abandonnée sous une cloche en présence d'acide sulfurique, laisse déposer un hydrate qui a pour formule $2\,KO,PO^5+3\,HO$. Ce corps perd 1 équivalent d'eau à 100 degrés, le second à 180 degrés, et le troisième à 300 degrés.

Le pyrophosphate forme, avec les sels d'argent, un précipité blanc :

$$(KO)^2PhO^5 + 2\,(AgO,AzO^5) = AgO^2PhO^5 + 2\,(KO,AzO^5).$$

En traitant par l'acide acétique le pyrophosphate ordinaire et reprenant ensuite par l'alcool, on obtient une liqueur sirupeuse qui est un pyrophosphate ayant pour formule : KO,HO,PhO^5. Ce liquide sirupeux, lavé avec de l'alcool et mis à évaporer sur de l'acide sulfurique, laisse une masse blanche déliquescente (Schwarzenberg). Traité par l'azotate d'argent, il donne un précipité blanc de pyrophosphate d'argent, d'après la réaction suivante :

$$KO,HO,PhO^5 + AgO,AzO^5 = 2\,AgO,PhO^5 + KO,AzO^5 + AzO^5,HO.$$

Si l'on met de l'acide sulfurique en contact avec du pyrophosphate de potasse, et que l'on chauffe de façon à chasser l'excès d'acide sulfurique, puis que l'on dissolve le produit de la réaction dans l'eau acidulée par l'acide phosphorique, il se dépose par évaporation des paillettes brillantes d'un sel qui a pour formule :

$$PhO^5,2\,(SO^3,KO)HO + Aq.$$

Ce sel s'obtient aussi en traitant le phosphate acide de potasse par l'acide sulfurique. Il est inaltérable à l'air; la chaleur lui fait perdre 1 équivalent d'eau à 200 degrés; le second n'est chassé qu'au rouge. L'eau pure le décompose en acide phosphorique et sulfate (Prinvault).

Le pyrophosphate de potasse forme avec les autres métaux divers pyrophosphates doubles qui seront étudiés à chaque métal.

Signalons seulement le pyrophosphate ammoniaco-potassique obtenu par Schwarzenberg en ajoutant de l'ammoniaque au pyrophosphate hydraté :

$$2\,KO,PhO^5,AzH^4O,HO,PhO^5 + HO.$$

Préparation. — Le pyrophosphate de potasse $2\,KO,PhO^5$ se prépare en calcinant au rouge le phosphate neutre de potasse ordinaire (Graham), ou en

mélangeant de l'acide phosphorique anhydre à une dissolution de potasse dans l'alcool absolu (Gladstone). On l'obtient encore en versant goutte à goutte de l'oxychlorure de phosphore dans une dissolution concentrée de potasse (Gladstone). Le pyrophosphate, ainsi obtenu, est anhydre; il se présente sous la forme d'une masse blanche très déliquescente. Si l'on verse un léger excès d'acide phosphorique ordinaire dans une solution alcoolique de potasse et si l'on ajoute de l'alcool jusqu'à ce que la liqueur devienne laiteuse, au bout de vingt-quatre heures, il se forme au fond du vase une couche sirupeuse qui est un mélange des phosphates $(KO)^2HO,PhO^5$ et $KO(HO)^2,PhO^5$. On évapore dans une capsule de platine et l'on calcine. Il reste un mélange de métaphosphate et de pyrophosphate, qu'on sépare facilement par suite de la très faible solubilité du métaphosphate (Schwarzenberg).

MÉTAPHOSPHATE DE POTASSE, KO,PO^5.

Le métaphosphate de potasse KO,PhO^5 s'obtient en calcinant au rouge le phosphate acide de potasse; il se présente sous forme d'une masse fondue, insoluble (Graham).

On l'obtient encore en calcinant parties égales de chlorure de potassium et d'acide phosphorique sirupeux, ou en fondant ensemble équivalents égaux d'acide phosphorique et de potasse (Fleitmann).

En évaporant 2 parties de chlorate de potasse avec une partie d'acide phosphorique sirupeux, puis calcinant fortement le résidu et reprenant par l'eau, Maddrell a obtenu une poudre blanche qui est du métaphosphate de potasse, insoluble dans l'eau, mais très soluble dans les acides étendus. Sa solution dans l'acide acétique donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc de métaphosphate d'argent :

$$KO,PhO^5 + AgO,AzO^5 = KO,AzO^5 + AgO,PhO^4.$$

Le métaphosphate de potasse, calciné très fortement dans le sulfure de carbone, paraît donner du sulfure de phosphore (W. Muller).

En faisant digérer le métaphosphate de cuivre (obtenu par l'action de l'oxyde de cuivre sur l'acide phosphorique vers 300 degrés) avec une solution de monosulfure de potassium, filtrant et précipitant par l'alcool, il se sépare un liquide sirupeux qui cristallise au bout d'un temps assez long et qui a pour formule KO,PhO^5+HO.

Ce métaphosphate se dissout dans 1,2 partie d'eau froide ou chaude. Sa solution possède une saveur saline, un peu amère. A 100 degrés il perd son eau.

Lorsqu'on évapore ce sel avec une quantité équivalente de sel ammoniac, la solution laisse déposer d'abord des cristaux ayant la composition :

$$Ph^4O^{24}K^3(AzH^4) + 2\,H^2O,$$

puis un sel double plus riche en ammoniaque et ayant probablement la composition $Ph^4O^{24}K(AzH^4)^3$ (Fleitmann).

Lindrom a décrit un trimétaphosphate de potasse $3PO^5,3KO$. Il l'obtient par double décomposition avec le sel barytique. Ce sel cristallise en prismes allongés très solubles (*Bull. Soc. chim.*, 1875, t. XXIII, p. 448).

HYPOPHOSPHATES DE POTASSE.

Les sels de potasse de l'acide hypophosphorique ont été décrits par Salzer. Cet acide, dont la véritable formule, d'après l'auteur, est $P^2H^4O^{12}$, est tétrabasique. Il donne par suite naissance à des sels à 1, 2, 3, 4 équivalents de base.

Hypophosphate tétrapotassique, $P^2O^8,4KO + 16HO$. — Tables orthorhombiques. Ce sel est soluble dans son poids d'eau, insoluble dans l'alcool. Il fond à 40 degrés, perd 12 HO à 60 degrés, et le reste à 150 degrés. Il ne se décompose qu'à une température supérieure.

On 'obtient en saturant le sel dipotassique par la potasse caustique.

Hypophosphate tripotassique, $P^2O^8,3KO,HO + 6HO$. — Cristaux clinorhombiques, solubles dans 1/2 partie d'eau, présentant une réaction très alcaline. Ce sel perd toute son eau à 100 degrés sans fondre. Il s'enflamme à une température élevée en laissant un résidu de pyrophosphate, de métaphosphate et d'oxyde de phosphore.

On l'obtient en saturant le sel dipotassique par le carbonate de potasse.

Hypophosphate dipotassique, $P^2O^8,2KO,2HO$. — Salzer l'a obtenu en prismes orthorhombiques renfermant 6 HO, ou en tables clinorhombiques contenant 4 HO. Ce sel est soluble dans 3 parties d'eau froide, et dans 1 partie d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool.

On le prépare par double décomposition en partant du sel barytique correspondant.

Hypophosphate monopotassique, $P^2O^8,KO,3HO$. — Il cristallise en prismes clinorhombiques, solubles dans 1 1/2 partie d'eau froide et dans 1/2 partie d'eau bouillante. L'alcool le précipite de ses dissolutions aqueuses.

Ce sel est instable. Soumis à une seconde cristallisation, il se transforme en dihypophosphate tripotassique $(P^2O^8)^2,3KO,5HO$. Chauffé à 120 degrés au contact de l'air, il fond, augmente de 5 à 6 pour 100 de son poids primitif, et se transforme en pyrophosphate acide et acide phosphoreux. Cette augmentation de poids serait due, d'après Salzer, à une absorption d'eau. En tubes scellés, à 130 degrés, il y a production d'acide pyrophosphoreux. A une température plus élevée, il se dégage de l'hydrogène, et le résidu est formé de métaphosphate et d'acide métaphosphorique.

On l'obtient en neutralisant l'acide par une quantité équivalente de potasse ou de carbonate de potasse.

Dihypophosphate tripotassique, $(P^2O^8)^2,3KO,5HO+4HO$. — Ce sel cristallise en tables inaltérables à l'air. Il perd son eau à 100 degrés. Il est soluble dans 2 1/2 parties d'eau froide et dans 4/5 d'eau bouillante. L'alcool décompose les solutions de dihypophosphate. Il en précipite de l'hypophosphate dipotassique ; l'acide mis en liberté reste dans l'eau mère.

La préparation des hypophosphates exige l'emploi d'un acide pur. M. Joly a perfectionné considérablement les procédés de M. Salzer, et, par l'emploi de l'orangé n° 3, il a augmenté les rendements dans une proportion notable.

En saturant l'hypophosphate de baryte par une quantité équivalente d'acide sulfurique, il a obtenu par évaporation dans le vide des cristaux d'acide hypophosphorique quadrihydraté que M. Salzer n'avait pas réussi à isoler. Ces cristaux, exposés dans le vide sec, perdent de l'eau sans s'effleurir, se liquéfient partiellement, puis se transforment peu à peu en petits cristaux qui représentent l'hydrate normal $PO^4,2HO$.

Vers 70 degrés, l'acide hypophosphoreux se dédouble brusquement avec un dégagement de chaleur considérable, en un mélange d'acide phosphoreux et d'acide métaphosphorique (A. Joly, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. C, p. 1058 et 1148, et t. CII, p. 110).

PHOSPHITE DE POTASSE, $2KO,HO,PO^3$.

Si l'on évapore dans le vide une solution d'acide phosphoreux neutralisée par de la potasse, on obtient un sirop épais dans lequel se trouvent de petits cristaux de phosphate de potasse (Rose). D'après Dulong, ce sel est amorphe, très déliquescent et insoluble dans l'eau. Desséché à 200 degrés, il a pour formule : $2KO,PhO^3,HO$ (Wurtz).

On obtient un phosphite acide, sous forme d'une croûte cristalline, en évaporant dans le vide une solution d'acide phosphoreux, neutralisée à moitié ou mieux au tiers par du carbonate de potasse. Ce sel fond à 200 degrés et se décompose à 250 degrés, en dégageant de l'hydrogène phosphoré (Wurtz).

HYPOPHOSPHITE DE POTASSE, $KO,2HO,PO^3$.

L'hypophosphite de potasse cristallise en tables hexagonales (Wurtz). Chauffé à l'abri du contact de l'air, il se décompose avec dégagement d'hydrogène phosphoré, spontanément inflammable, et il reste du pyrophosphate de potasse (Rose). Chauffé à l'air, il brûle avec une flamme jaune. Il détone quand on le calcine avec du salpêtre (Rose). Il est plus déliquescent que le chlorure de calcium (Dulong). Il est facilement soluble dans un alcool faible, moins soluble dans l'alcool absolu et insoluble dans l'éther (Wurtz).

La dissolution d'hypophosphite de potasse, chauffée avec la potasse, se change complètement en phosphate de potasse (Rose).

Préparation. — L'hypophosphite de potasse se forme lorsqu'on fait bouillir du phosphore avec une solution alcoolique de potasse, à laquelle on ajoute ensuite une nouvelle quantité d'alcool pour redissoudre le sel qui aurait pu se précipiter, puis du bicarbonate de potasse pour précipiter l'excès de potasse à l'état de carbonate de potasse insoluble dans l'alcool; on filtre et l'on sépare l'alcool par distillation.

Il est également facile d'obtenir l'hypophosphite de potasse en décomposant l'hypophosphite de chaux par le carbonate de potasse.

OXYPHOSPHURE DE POTASSIUM.

L'oxyphosphure de potassium est un composé noir insoluble, qui prend naissance lorsqu'on verse une solution d'hydraté de potasse sur le sous-oxyde de phosphore hydraté. Dès que la combinaison a eu lieu, on décante l'hydrate de potasse, on lave la poudre noire avec un peu d'eau froide, on la presse bien, et on la dessèche dans le vide. Si on la laisse dans un liquide alcalin, surtout chaud, elle se dissout avec dégagement d'hydrogène; il se sépare du sous-oxyde de phosphore hydraté, et du phosphate de potasse reste dans la liqueur. Lorsqu'on traite l'hydrate phosphorique par une petite quantité d'une dissolution alcoolique étendue de potasse, il se dissout un peu d'oxyphosphure de potassium dans l'alcool, qui se colore en rouge. La dissolution paraît renfermer un composé basique, car, s'il y a de l'hydrate phosphorique en excès, celui-ci noircit pendant que la solution devient incolore (Berzelius).

ARSÉNIATES DE POTASSE.

L'acide arsénique, tribasique comme l'acide phosphorique, donne comme lui des sels acides, neutres et basiques.

ARSÉNIATE ACIDE DE POTASSE, $KO,AsO^5,2HO$.

L'arséniate acide $KO,AsO^5,2HO$ s'obtient en ajoutant 1 équivalent d'acide arsénique au sel précédent; la liqueur donne par l'évaporation des cristaux volumineux dont la forme primitive est l'octaèdre à base carrée. Ces cristaux sont inaltérables à l'air; leur dissolution rougit faiblement le tournesol. On prépare encore ce sel en mêlant du nitre avec un poids égal au sien d'acide arsénieux, chauffant la masse jusqu'au rouge, la dissolvant dans l'eau et faisant évaporer la liqueur, pour qu'elle cristallise.

Un équivalent de $KO,AsO^5,2HO$ dissous dans 200 H^2O^2 environ vers 150 degrés absorbe — $4^{Cal},9$ (Graham).

La chaleur spécifique de l'arséniate acide de potasse, rapportée à l'unité de

poids, est égale à $0^{Cal},175$, rapportée au poids équivalent, elle est égale à $31^{Cal},5$ (Kopp).

ARSÉNIATE NEUTRE DE POTASSE, $(KO)^2AsO^5$.

Il est incristallisable et déliquescent. On l'obtient en neutralisant l'acide arsénique par la potasse. On peut encore le préparer en faisant fondre de l'acide arsénieux avec de la potasse hydratée. L'acide arsénieux s'oxyde et il se dégage de l'hydrogène. Vers la fin de l'opération il se dépose quelquefois de l'arsenic métallique.

ARSÉNIATE BASIQUE DE POTASSE $(KO)^3,AsO^5$.

L'arséniate basique $(KO)^3,AsO^5$ s'obtient en traitant l'arséniate neutre de potasse par un excès de potasse; la liqueur donne par l'évaporation des aiguilles fines et transparentes (Graham). On a décrit un arséniate sesquipotassique $2\,KO,3\,AsO^5$, se dédoublant facilement en arséniate acide et alcali libre (Filhol et Sinderens).

ARSÉNITE DE POTASSE, $2\,KO,ASO^3$.

L'arsénite de potasse $(KO)^2AsO^3$ s'obtient en faisant digérer de l'acide arsénieux avec un excès de potasse. On le prépare aussi en mêlant 2 équivalents de carbonate de potasse sec et 1 équivalent ou un peu plus d'acide arsénieux et faisant fondre le mélange dans un vase où l'on empêche le renouvellement de l'air. L'excès d'acide arsénieux se volatilise. Le sel préparé par voie humide s'obtient difficilement exempt d'un excès d'acide arsénieux. Pour s'assurer de sa pureté, on précipite sa dissolution par de l'azotate de mercure. Si ce précipité blanc est exempt d'acide arsénieux, il supportera sans s'altérer l'ébullition avec l'eau pure; s'il contient au contraire un excès d'acide arsénieux, l'oxyde de mercure sera réduit par la chaleur, il se produira de l'acide arsénique et le précipité noircira.

On obtient l'arsénite de potasse cristallisé en évaporant la solution jusqu'à consistance sirupeuse et la laissant reposer quelque temps dans un endroit chauffé à 30 ou 40 degrés (Riegel). Lorsqu'on évapore la solution jusqu'à siccité, le sel devient d'un blanc laiteux. A l'air, il devient humide et se réduit en masse gommeuse. Il a une réaction alcaline. Sa solution aqueuse réduit facilement, à chaud, différents oxydes et acides métalliques, en même temps qu'il se forme de l'arséniate de potasse. Il réduit le manganate de potasse avec formation d'hydrate de peroxyde de manganèse; il colore le chromate de potasse en vert (Berzelius).

BORATES DE POTASSE.

L'acide borique peut se combiner en plusieurs proportions avec la potasse.

MONOBORATE DE POTASSE, KO,BoO^3.

Il est très soluble dans l'eau et se prend en cristaux irréguliers dans une dissolution sirupeuse ; il absorbe l'acide carbonique de l'air et se convertit en biborate (Berzelius). On l'obtient en combinant par voie sèche 1 équivalent d'acide borique et 1 équivalent de potasse ou 1 équivalent de carbonate de potasse.

L'hydrate KO,BoO^3+3HO cristallise dans une solution très alcaline en masses compactes formées d'aiguilles microscopiques. Ce sel est déliquescent. Fondu au rouge blanc, il se concrète par le refroidissement en une masse formée de longues aiguilles (Atterberg).

BIBORATES DE POTASSE.

$KO,2BoO^3,HO$. — On obtient ce sel en sursaturant une solution bouillante de carbonate de potasse par l'acide borique, et ajoutant de la potasse jusqu'à ce qu'on obtienne une réaction fortement alcaline. Il forme deux hydrates. Le premier renferme 2 molécules d'eau de cristallisation. Il cristallise en prismes réguliers à six pans terminés par des pyramides à six faces, très solubles dans l'eau à laquelle ils communiquent une forte réaction alcaline. L'autre hydrate $2BoO^3,KO,HO+5HO$ forme des prismes orthorombiques de 98° 35′ (Laurent). Ce sel a un goût légèrement alcalin, il rougit le curcuma, se comporte sous l'action de la chaleur comme le borax et fond en une perle claire. Il se dissout facilement dans l'eau froide et dans l'eau chaude (Gmelin, Laurent).

On connaît en outre les biborates suivants :

$KO,2BoO^3+8HO$. — On l'obtient en traitant la solution du monoborate KO,BoO^3 par l'équivalent d'acide borique ; il cristallise en prismes rectangulaires (Berzelius).

$KO,2BoO^3,4HO$. — Prismes hexagonaux ou clinorhombiques (Atterberg).

$KO,2BoO^3,5 1/2 HO$. — Grands prismes hexagonaux (Atterberg). D'après Laurent il ne renferme que $5HO$.

KO,BoO^3+6HOl. — Prismes clinorhombiques courts. Tous ces sels se boursouflent par la chaleur. Ils retiennent $2HO$ à 80 degrés et HO à 200 degrés ; ils fondent au rouge en une masse vitreuse (Alterberg).

$2KO,BoO^3$. — Se forme quand on chauffe l'acide borique anhydre au rouge avec un excès de carbonate de potasse (Bloscrm). Il a pour densité 1,74 (Buignet).

TRIBORATES DE POTASSE.

Si l'on introduit de l'iode dans une dissolution aqueuse de biborate de potasse, il se forme du triborate de potasse, de l'iodure et de l'iodate d'après la réaction suivante :

$$18(KO,2\,BoO^3) + 6\,I = 12(KO,3\,BoO^3) + 5\,KI + KO,IO^5.$$

(Schiff.)

$3\,BoO^3,KO + 8\,HO$. — Ce sel a été étudié par Laurent, qui l'a obtenu en saturant une solution bouillante de carbonate de potasse par un excès d'acide borique. Il cristallise en prismes rectangulaires du type orthorombique, terminés par des pyramides quatre à faces : $g^2h^1 = 164$ degrés ; $a^1g^1 = 125$ degrés ; $a^1h^1 = 132°\,15'$. Il est inaltérable à l'air.

$3\,BoO^3,KO + 5\,HO$. — On l'obtient en mélangeant 1 équivalent de carbonate de potasse et 2 équivalents d'acide borique ; en solution bouillante on obtient des prismes transparents, durs, brillants, dont le rapport des axes est :

$$a : b : c = 0{,}5315 : 1 : 0{,}9206.$$

(Reissig.)

PENTABORATE DE POTASSE, $5\,BoO^3,KO + 8\,HO$.

Octaèdres rhombiques, obtenus par évaporation, à une douce chaleur, d'une solution de carbonate de potasse et d'acide borique neutre au tournesol. A la température ordinaire, ce sel se sépare en tables ou en prismes. Il perd 6 HO à 100 degrés et retient encore HO à 200 degrés. Il fond au rouge et donne par le refroidissement une masse vitreuse (Atterberg, Rammelsberg). Laurent lui attribue la formule $5\,KO,24\,BoO^3,55\,HO$.

SEXBORATE DE POTASSE, $KO,6\,BoO^3 + 10\,HO$.

On le prépare en dissolvant dans une solution chaude de monoborate ou de biborate une quantité d'acide borique suffisante pour faire disparaître toute réaction alcaline. Il cristallise par le refroidissement en prismes rhomboïdaux aplatis. Il ne s'altère pas à l'air et se dissout difficilement dans l'eau bouillante (Laurent).

SILICATES DE POTASSE.

La silice se combine avec la potasse en proportions très diverses.

Monosilicate de potasse, KO,SiO^2. — On l'obtient en calcinant fortement 31 parties d'acide silicique avec 69,2 parties de carbonate de potasse (Rose). Il prend encore naissance quand on fond 1 partie de silice avec 4 parties de potasse hydratée ; on laisse refroidir de manière à solidifier partiellement la masse et on décante la partie demeurée liquide. Il se présente sous la forme de cristaux nacrés. Berzelius attribuait à ce corps la formule $(KO)^3,SiO^3$.

Bisilicate de potasse, $KO,2\,SiO^2$. — On l'obtient en dissolvant la silice gélatineuse dans un excès de potasse bouillante et ajoutant à la solution refroidie la moitié de son volume d'alcool. Il se sépare sous forme d'une couche sirupeuse insoluble dans l'alcool. On décante ; on étend d'eau la couche aqueuse et l'on reprend par l'alcool. On laisse reposer pendant vingt-quatre heures et l'on décante avec un siphon (Forchhammer).

Tétrasilicate de potasse. — Le verre soluble est un tétrasilicate de potasse. C'est une masse vitreuse dure, difficilement fusible, qui, exposée à l'air, se fendille et en absorbe l'humidité. La solution concentrée est sirupeuse ; elle a pour densité 1,25 et renferme 28 pour 100 de silicate. Desséchée, elle conserve encore 12 pour 100 d'eau.

Les acides, les carbonates alcalins, les chlorures et le sel ammoniac en précipitent de la silice. L'alcool en précipite un silicate moins riche en potassium, qui, par plusieurs lavages à l'alcool, peut se transformer en un octosilicate (Forchammer).

Remarque. — D'après M. Fremy, les silicates de potasse auraient pour formules : $3\,KO,SiO^2$ ou $2\,KO,HO,SiO^2$ ou $KO,2\,HO,SiO^2$, et les métasilicates $3\,KO(SiO^2)^3$, $2\,KO,HO\,(SiO^2)^3$, $KO,3\,HO(SiO^2)^3$. Ils contiendraient en plus de l'eau de cristallisation. Les silicates alcalins diffèrent des métasilicates par leur tendance à la cristallisation. Traités par les acides, ils produisent un hydrate que l'on pourrait confondre d'abord avec l'hydrate d'acide métasilicique ; mais lorsqu'on le chauffe au rouge, il donne l'acide silicique anhydre insoluble dans les liqueurs alcalines qui dissolvent immédiatement l'acide métasilicique (Fremy).

Propriétés des dissolutions du verre soluble. — Les anciens chimistes donnaient le nom de liqueur des cailloux aux dissolutions de silice dans la potasse.

La chaux hydratée, le carbonate de chaux, imprégnés d'une dissolution de silicate de potasse, acquièrent assez de dureté pour rayer le marbre et résister à l'action de l'eau. Cette propriété peut être utilisée pour durcir à la surface les calcaires tendres, comme la craie, ou pour préparer des ciments analogues aux chaux hydrauliques (Kuhlmann).

Quand on abandonne dans un flacon mal bouché une dissolution étendue de silicate de potasse dans laquelle plongent des lamelles de gypse, l'acide carbonique de l'air, qui pénètre peu à peu dans le flacon, décompose lentement le silicate en formant du carbonate de potasse ; la silice mise en liberté se dépose, en partie à l'état anhydre, et en partie à l'état d'hydrate contenant 12 pour 100

d'eau. Cette silice hydratée possède une cohésion telle qu'elle peut rayer le verre. En traitant le dépôt de silice par une dissolution de potasse, on obtient un résidu formé de lamelles dont les propriétés sont identiques avec celles du quartz. Le carbonate de potasse provenant de la décomposition du silicate, réagit sur le sulfate de chaux et produit du sulfate de potasse et du carbonate de chaux cristallisé (Becquerel).

Si l'on mélange des solutions concentrées de silicate et de borate de potasse avec excès d'alcali, il se forme un dépôt de silice (Vogel). Les sels de potasse, de soude, de lithine et d'ammoniaque, les plus solubles, possèdent la propriété de précipiter la silice d'une solution concentrée de silicate de potasse. Mais cette propriété disparaît par une légère dilution. Quelques sels ammoniacaux la conservent cependant même en liqueur étendue. Les solutions concentrées de bromure ou de chlorure de potassium ne précipitent qu'à chaud le silicate de potasse. Il en est de même du sulfate de soude.

Lorsqu'on ajoute une solution de nitrate de soude dans 1 partie d'eau à un silicate de 1,392 de densité, on obtient immédiatement un précipité de silice; si le nitrate est dissous dans 2 parties d'eau et qu'on ajoute à cette solution son volume de silicate, il ne se produit pas de précipité; mais, si l'on chauffe à 54 degrés, il se sépare immédiatement de la silice gélatineuse, et la solution se prend presque en masse. Par le refroidissement, cette gelée se redissout entièrement et l'expérience peut se renouveler à volonté. Si la proportion d'eau était plus considérable, le précipité ne se redissoudrait qu'en partie ou pas du tout. La redissolution n'a pas lieu non plus si l'on porte pendant quelque temps le mélange à 80 degrés, parce que la silice devient alors insoluble.

L'ammoniaque de 0,921 de densité produit dans la lessive de silicate de 1,392 de densité, un abondant dépôt de silice gélatineuse; si l'on ferme le ballon et si l'on chauffe, la silice se redissout pour se déposer de nouveau par le refroidissement. Les corps organiques, imprégnés d'une dissolution de verre soluble, et ensuite desséchés, ne brûlent plus avec flamme. On peut donc employer le verre soluble pour préserver des incendies le bois qui entre dans les constructions (Fuchs).

Le silicate de potasse est remarquable par sa tendance à former des silicates doubles; il entre dans la composition du verre de Bohême et dans celle du cristal.

Préparation du verre soluble. — On prépare d'une manière économique le verre soluble en faisant fondre ensemble, pendant six heures, dans un creuset de terre réfractaire, 10 parties de carbonate de potasse, 15 parties de quartz pulvérisé, et 1 partie de charbon. La masse que l'on obtient ainsi présente un aspect vitreux; elle est colorée en noir par le charbon qui s'y trouve en excès; l'eau bouillante la dissout sans laisser de résidu de silice, et donne une liqueur fortement alcaline.

Le verre soluble peut également être préparé par voie humide. On prend des détritus d'infusoire d'Oberave (Hanovre); ils contiennent 2,279 pour 100 de substances organiques qu'il faut éliminer en soumettant ces substances à une calcination préalable; la couleur de la terre passe du gris pâle au rouge clair.

On peut néanmoins se dispenser de cette opération, lorsque la nuance du produit à obtenir est indifférente. La terre, préalablement réduite en poudre fine, est jetée par petites portions dans une dissolution bouillante de potasse, où elle se dissout facilement en laissant toutefois un résidu de sable, d'argile, d'oxyde de fer et de chaux. Au bout d'une heure, le mélange s'épaissit et il se forme un dépôt floconneux et alumineux. On verse assez d'eau pour rendre la matière plus fluide et l'on ajoute le reste de la terre. Lorsque, après une ébullition prolongée, le liquide ne laisse plus précipiter de flocons, on le sépare du dépôt par décantation. Il renferme un silicate alcalin soluble; il est coloré en rouge brun et peut servir directement à diverses applications industrielles.

M. Kuhlmann prépare industriellement les solutions de silicate de potasse destinées aux applications industrielles, en faisant digérer, dans des autoclaves, le silex étonné et réduit en farine avec des lessives de potasse, sous la pression de plusieurs atmosphères. On obtient ainsi rapidement des solutions de silicate de potasse marquant 35 degrés Baumé. Cette dissolution de verre soluble étendue de deux fois son volume d'eau est employée pour la silicatisation des pierres tendres. On peut aussi l'employer à la confection d'un lut en la mélangeant avec du borax et du sulfate de baryte.

NITROSULFATES.

Propriétés. — Les nitrosulfates sont remarquables par l'excessive mobilité de leurs éléments, et la facilité avec laquelle ils se décomposent sous l'influence d'un grand nombre de corps qui n'agissent que par leur présence seule. Ces sels se dédoublent facilement en protoxyde d'azote et en sulfates. La mousse de platine, l'oxyde d'argent, l'argent métallique, la poudre de charbon, les acides, etc., détruisent les nitrosulfates et en dégagent du protoxyde d'azote avec effervescence.

Leur dissolution aqueuse se décompose spontanément : cette décomposition est presque instantanée sous l'action de la chaleur.

Un nitrosulfate abandonné à lui-même se détruit peu à peu; il laisse dégager du protoxyde d'azote pur et se change en un sulfate alcalin.

La transformation des nitrosulfates en sulfates et en protoxyde d'azote se conçoit facilement, puisque ces sels contiennent les éléments de 1 équivalent de protoxyde d'azote et de 1 équivalent de sulfate alcalin :

$$MO,SO^2,AzO^2 = MO,SO^3 + AzO.$$

La composition des nitrosulfates a été déterminée directement en analysant ces sels cristallisés, ou en mesurant les volumes d'acide sulfureux et de bioxyde d'azote qui sont absorbés par une dissolution de potasse caustique.

Lorsqu'on fait passer une dissolution concentrée de potasse dans un tube gradué contenant un mélange de 2 volumes de bioxyde d'azote et de 1 volume d'acide sulfureux, les deux gaz sont complètement absorbés. Si le mélange

gazeux contient plus de 4 volumes de bioxyde d'azote pour 2 volumes d'acide sulfureux, l'excès de bioxyde d'azote reste libre.

Si, au contraire, l'acide sulfureux est en excès, le nitrosulfate se trouve mêlé de sulfite de potasse.

On déduit de ces observations la composition des nitrosulfates; en effet, 4 volumes de bioxyde d'azote représentent 1 équivalent de bioxyde d'azote AzO^2, 2 volumes d'acide sulfureux correspondent à 1 équivalent d'acide sulfureux SO^2. L'acide des nitrosulfates contient donc :

$$AzO^2 + SO^2 = SAzO^4.$$

L'acide nitrosulfurique n'a pu être retiré de ses combinaisons.

Dès qu'on verse un acide dans un nitrosulfate, l'acide contenu dans le sel se change aussitôt en acide sulfurique et en protoxyde d'azote, ou en acide sulfureux et en bioxyde d'azote.

Lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange de 2 volumes de bioxyde d'azote et de 1 volume d'acide sulfureux, en présence d'une petite quantité d'eau et à la température ordinaire, ces deux gaz disparaissent peu à peu et produisent un volume de protoxyde d'azote pur ; l'eau tient en dissolution de l'acide sulfurique :

$$AzO^2 + SO^2 + HO = AzO + SO^3,HO.$$

On peut admettre que dans cette réaction il se produit d'abord de l'acide nitrosulfurique.

L'acide nitrosulfurique ne paraît se combiner qu'avec les bases alcalines. En effet, lorsqu'on verse du nitrosulfate de potasse dans un sel terreux ou métallique, il se produit aussi des sulfates, et il se dégage du protoxyde d'azote. (Pelouze, *Ann. de chim. et de phys.*, t. LX).

Préparation. — Le bioxyde d'azote est absorbé par les sulfites alcalins à une température de 10 à 20 degrés, et forme ainsi des composés particuliers, qu'on a appelés nitrosulfates. Si, au lieu de faire réagir le bioxyde d'azote sur le sulfite alcalin a 10 ou 20 degrés, on opère à une température un peu plus élevée, il se produit un sulfate, et il se dégage du protoxyde d'azote dont le volume est égal à la moitié du volume du bioxyde d'azote soumis à l'expérience. Les seuls nitrosulfates qui aient été obtenus sont ceux de potasse et d'ammoniaque.

Le nitrosulfate de potasse se prépare en faisant passer du bioxyde d'azote dans du sulfite de potasse contenant un grand excès de potasse. Ce sel se dépose, au bout de quelques heures, sous la forme de prismes irréguliers à base hexagonale, semblables aux cristaux d'azotate de potasse.

Pour obtenir le nitrosulfate d'ammoniaque, on fait une dissolution concentrée de sulfite d'ammoniaque, on la mêle avec cinq ou six fois son poids d'ammoniaque liquide, et l'on y fait passer pendant plusieurs heures un courant de bioxyde d'azote. On voit se déposer peu à peu des cristaux incolores de nitro-

sulfate d'ammoniaque. Afin de donner de la fixité au sel, les cristaux sont lavés avec de l'eau ammoniacale froide, et desséchés à une basse température.

SELS SULFAZOTÉS.

Lorsqu'on fait arriver un courant d'acide sulfureux dans une dissolution concentrée d'azotate de potasse, on donne naissance à une série de nouveaux acides formés d'oxygène, de soufre, d'hydrogène et d'azote, qui ont été désignés sous le nom d'acides sulfazotés (Fremy).

Ces acides contiennent les éléments de l'acide sulfureux, de l'acide azoteux et de l'eau, mais ils ne présentent aucune des propriétés caractéristiques des corps qui les ont produits. Ils se rapprochent par la mobilité de leurs éléments et par quelques-unes de leurs propriétés de certains acides organiques azotés.

On obtient d'une manière générale les principaux sels sulfazotés en soumettant l'azotite de potasse à l'action de l'acide sulfureux. La composition du sel sulfazoté qui prend naissance varie avec la quantité d'acide sulfureux que l'on fait réagir sur l'azotite. Comme les différents sels sulfazotés se produisent successivement, et que ces sels se distinguent les uns des autres par des formes cristallines et des propriétés spéciales, il est assez facile de les obtenir dans un état de pureté absolue.

L'azotite de potasse, qui sert à former les sels sulfazotés, doit être préparé en saturant une dissolution concentrée de potasse pure avec le mélange d'acide azoteux et d'acide hypoazotique que l'on produit en traitant l'amidon par l'acide azotique.

L'action directe de l'acide sulfureux sur l'azotite de potasse donne naissance à la série suivante, dont quelques termes ont été isolés :

	$SO^2,AzO^3,3\,HO = SAzH^3O^8$
	$2\,SO^2,AzO^3,3\,HO = S^2AzH^3O^{10}$
Acide sulfazeux	$3\,SO^2,AzO^3,3\,HO = S^3AzH^3O^{12}$
Acide sulfazique.........	$4\,SO^2,AzO^3,3\,HO = S^4AzH^3O^{14}$
Acide sulfazotique.......	$5\,SO^2,AzO^3,3\,HO = S^5AzH^3O^{16}$
	$6\,SO^2,AzO^3,3\,HO - S^6AzH^3O^{18}$
	$7\,SO^2,AzO^3,3\,HO = S^7AzH^3O^{20}$
Acide sulfammonique.....	$8\,SO^2,AzO^3,3\,HO = S^8AzH^3O^{22}$

Les acides sulfazotés précédents sont tous représentés, comme on le voit, par une combinaison de 1 équivalent d'acide azoteux et de 3 équivalents d'eau, à laquelle s'ajoutent successivement un certain nombre d'équivalents d'acide sulfureux. Ils forment avec les bases les sels suivants :

Sulfazite de potasse........................	$(KO)^3S^3AzH^3O^{12}$
Sulfazate de potasse........................	$(KO)^3S^4AzH^3O^{14}$
Sulfazotate de potasse basique............	$(KO)^3S^5AzH^3O^{16}$
Sulfazotate de potasse neutre.............	$(KO)^2S^5AzH^3O^{16},2\,HO$
Sulfazotate de potasse et de plomb........	$(KO)^6(PbO)^3,2\,(S^5AzH^3O^{16})$

Sulfazotate de potasse et de baryte........	$(BaO)^6(KO)^3,2(S^5AzH^3O^{16})$
Sulfammonate de potasse................	$(KO)^4,S^8AzH^3O^{22},3HO$
Sulfammonate d'ammoniaque.............	$(AzH^3,HO)^4,S^8AzH^3O^{22},6HO$
Sulfammonate de potasse et de baryte.....	$(BaO)^3,KO,S^8AzH^3O^{22},6HO$
Sulfammonate de baryte et d'ammoniaque..	$(BaO)^3,(AzH^3,HO),S^8AzH^3O^{22},6HO$

Les sels qui précèdent peuvent se modifier sous l'influence de quelques réactifs et produire plusieurs sels sulfazotés nouveaux.

C'est ainsi que le sulfazotate de potasse basique $(KO)^3$, $(S^5AzH^3O^{16})$, traité par l'oxyde d'argent, donne naissance à de nouveaux sels, comme l'indique l'équation suivante :

$$2[(KO)^3,S^5AzH^3O^{16}] + 2AgO = \underbrace{(KO)^3,S^6AzH^3O^{20}}_{\text{Métasulfazilate de potasse.}} + \underbrace{(KO)^2,S^4AzHO^{12}}_{\text{Sulfazilate de potasse.}} + KO,2HO + 2Ag.$$

Le sulfazotate neutre de potasse $(KO)^2$, $S^5AzH^3O^{16}$, 2 HO, soumis à l'action de l'eau, se décompose en produisant du sulfate acide de potasse, et un nouveau sel sulfazoté nommé sulfazidate de potasse, qui a pour composition KO, $S^2AzH^3O^7$. Cette réaction est exprimée par la formule suivante :

$$(KO)^2,S^5AzH^3,O^{16},2HO = KO,3SO^3 + 2HO + KO,S^2AzH^3O^2.$$

Le sulfammonate de potasse $(KO)^4$, $S^8AzH^3O^{22}$ éprouve, sous l'action de l'eau, une série de décompositions successives, et forme deux sels sulfazotés nouveaux en produisant en même temps du bisulfate de potasse :

$$\underbrace{(KO)^4,S^8AzH^3O^{22}.}_{\text{Sulfammonate de potasse.}}$$

Première action de l'eau :

$$\underbrace{(KO)^3S^6AzH^3O^{16}}_{\text{Métasulfamidate de potasse.}} + KO,2SO^3.$$

Deuxième action de l'eau :

$$\underbrace{(KO)^2,S^6AzH^3O^{10}}_{\text{Sulfamidate de potasse.}} + 2(KO,2SO^3).$$

En résumé, les sels sulfazotés qui se produisent dans la réaction de l'acide sulfureux sur l'azotite de potasse, ou ceux qui résultent de leur transformation, contiennent les acides suivants :

Acide sulfazeux..........	$S^3AzH^3O^{12}$
— sulfazique.........	$S^4AzH^3O^{14}$
— sulfazotique........	$S^5AzH^3O^{16}$
— métasulfazilique....	$S^6AzH^3O^{20}$
— sulfazilique........	$S^4AzH^3O^{12}$
— sulfazidique........	$S^2AzH^3O^7$
— sulfammonique.....	$S^8AzH^3O^{22}$
— métasulfamidique...	$S^6AzH^3O^{16}$
— sulfamidique.......	$S^4AzH^3O^{10}$

Propriétés générales des acides sulfazotés et de leurs sels. — Le groupement quartenaire qui constitue les acides sulfazotés n'est stable qu'en présence d'une base énergique; aussi décompose-t-on ordinairement un acide sulfazoté lorsqu'on cherche à l'isoler ou même à le combiner avec une base moins forte que la potasse.

On a pu cependant obtenir l'acide sulfazidique à l'état de liberté; mais cet acide est peu stable et se décompose, comme l'eau oxygénée, sous l'influence de certains corps divisés ou par une faible élévation de température.

Les acides sulfazotés doivent être considérés comme des acides polybasiques et prennent plusieurs équivalents de base pour former des sels neutres.

On ne connaît aucune combinaison d'un acide sulfazoté avec la soude.

Les sels sulfazotés solubles précipitent les sels de baryte et ne forment pas de précipité dans les sels de strontiane; ils peuvent donc être employés pour distinguer ces deux bases l'une de l'autre.

Les sels sulfazotés à base de potasse se préparent avec facilité et sont souvent remarquables par leurs belles cristallisations. Le sulfazotate, le sulfazidate, le métasulfazilate de potasse cristallisent en prismes volumineux. Le sulfazilate de potasse se dépose en aiguilles satinées d'un jaune d'or; la dissolution de ce sel est violette. Le sulfammonate de potasse, qui est à peine soluble dans l'eau, cristallise cependant en longs prismes soyeux; on peut l'obtenir directement en mélangeant des dissolutions concentrées de sulfite et d'azotite de potasse.

Les acides sulfazotés possèdent la propriété curieuse et tout à fait caractéristique de former, sous l'influence d'une légère chaleur ou par l'action de l'eau bouillante, de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque. Cette décomposition est accompagnée d'un dégagement d'oxygène ou d'acide sulfureux, selon la nature du sel sulfazoté.

Les formules suivantes démontrent en effet que la plupart des acides sulfazotés peuvent être représentés dans leur composition par de l'ammoniaque, de l'acide sulfurique et de l'oxygène en excès; ou par de l'ammoniaque, de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux :

Acide sulfazeux..........	$S^3AzH^3O^{12} = AzH^3 + 3SO^3 + O^3$
— sulfazique.........	$S^4AzH^3O^{14} = AzH^3 + 4SO^3 + O^2$
— sulfazotique........	$S^5AzH^3O^{16} = AzH^3 + 5SO^3 + O$
— métasulfazilique....	$S^6AzH^3O^{20} = AzH^3 + 6SO^3 + O^2$
— sulfazilique........	$S^2AzH^3O^7 = AzH^3 + 2SO^3 + O$
— sulfammonique.....	$S^8AzH^3O^{22} = AzH^3 + 6SO^3 + 2SO^2$
— métasulfamidique...	$S^6AzH^3O^{16} = AzH^3 + 4SO^3 + 2SO^2$
— sulfamidique.......	$S^2AzH^3O^{10} = AzH^3 + 2SO^3 + 2SO^2$

Plusieurs sels sulfazotés peuvent se décomposer spontanément en produisant des sulfates, des sulfites et des sels ammoniacaux ; les sels sulfazotés à base de chaux et de baryte se décomposent quelquefois à la température ordinaire, en faisant entendre une sorte de décrépitation.

La présence d'un excès de base donne de la stabilité aux sels sulfazotés.

On peut dire d'une manière générale que les quatre éléments qui constituent les acides sulfazotés se trouvent dans un état d'équilibre instable et tendent, sous les influences les plus faibles, à former des combinaisons plus simples et à revenir en dernier lieu à un état permanent qui est celui du sulfate d'ammoniaque.

C'est ainsi que l'acide sulfammonique $S^8AzH^3O^{22}$, en perdant successivement 2 équivalents d'acide sulfurique, donne les acides $S^6AzH^3O^{16}$ et $S^4AzH^3O^{10}$; ce dernier se transforme finalement en bisulfate d'ammoniaque et en acide sulfureux :

$$S^4AzH^3O^{10} + HO = AzH^3,HO,2SO^3 + 2\,SO^2.$$

(Fremy.)

TÉTRASULFAMMONIATE DE POTASSE.

Si l'on mélange des solutions neutres de nitrite et de sulfite de potasse, on voit, après quelque temps, le liquide se troubler et déposer des aiguilles fines ; la solution prend en même temps une réaction alcaline, qui augmente à mesure que la cristallisation s'avance. En employant des dissolutions concentrées, la cristallisation se fait déjà après une à deux minutes ; le liquide se prend presque en masse et la température monte souvent au delà de 80 degrés. Dans le cas de dissolutions étendues, le dépôt se fait très lentement, et il exige souvent plusieurs semaines pour être complet ; la solution prend également une réaction alcaline. Les cristaux qui se déposent ne sont pas toujours homogènes ; ce sont souvent des mélanges de plusieurs combinaisons dont la séparation est très difficile ou même impossible. Pour obtenir un produit unique, il faut employer un grand excès de sulfite.

MM. Claus et Koch dissolvent 100 grammes de potasse dans 200 à 250 centimètres cubes d'eau et ajoutent à cette dissolution, neutralisée par l'acide sulfureux, 25 grammes d'azotate de potasse dissous dans 100 centimètres cubes d'eau. La cristallisation commence deux à trois minutes après et s'achève très rapidement. Pour empêcher la décomposition par l'élévation de température, on enlève les cristaux avant la fin de la réaction. Le corps ainsi obtenu est décomposé par l'eau et ne peut être, par conséquent, purifié par cristallisation. Comprimé entre des doubles de papier il renferme :

$$K^4AzHS^8O^{24} + 6\,HO = (KO)^4,S^8AzHO^{20} + 6\,HO.$$

Sa formation est exprimée par l'équation :

$$8\,(KO,SO^2) + KO,AzO^3 + 6\,HO = 5\,(KO,HO) + (KO)^4,S^8AzHO^{20}.$$

C'est le tétrasulfammoniate de potasse.

Ce corps est très instable ; il se décompose même à l'état sec, plus facilement en présence de l'eau ; les alcalis le rendent plus stable, mais, en le chauffant avec une solution alcaline, on le décompose en sulfate et en un sel nouveau. Les acides le décomposent également ; il y a formation d'acide sulfurique et tout l'azote passe à l'état d'ammoniaque ; on provoque une décomposition analogue en chauffant le sel cristallisé ; le sel sec (il perd son eau de cristallisation entre 100 et 120 degrés) fournit à 200 degrés du sulfate de potasse, du sulfate d'ammoniaque, de l'azote et de l'acide sulfureux. La distillation avec de la chaux sodée fournit tout l'azote à l'état d'ammoniaque.

TRISULFAMMONIATE DE POTASSE.

La décomposition par l'eau ou par les alcalis du corps précédent donne naissance à du sulfate de potasse et au trisulfammoniate de potasse :

$$(KO)^3,S^6AzH^2O^{16}$$

d'après l'équation :

$$(KO)^4,S^8AzHO^{20} + 2\,HO = (KO)^3,S^6AzH^2O^{15} + KO,2\,SO^3,HO.$$

Ce nouveau sel forme des aiguilles insolubles dans l'eau froide ; il peut être dissous sans décomposition dans des solutions alcalines, et il cristallise de ces solutions en longues aiguilles. L'eau les dissout vers 40 degrés, mais elle les décompose à une température un peu plus élevée. Le sel renferme deux molécules d'eau, qu'il perd vers 100 ou 110 degrés. Le meilleur procédé pour le préparer, consiste à chauffer le mélange précité pendant une demi-heure au bain-marie. Le dépôt qui s'était formé d'abord se redissout, et il se dépose de belles aiguilles par le refroidissement.

Le trisulfammoniate de potasse ne fournit pas, par la chaleur, de combinaisons oxygénées de l'azote ; les produits de décomposition sont : les sulfates de potasse et d'ammoniaque, et les acides sulfureux et sulfurique. Les acides sulfurique et azotique le dissolvent à chaud et sans dégagement de gaz, en le transformant en sulfates de potasse et d'ammoniaque. La dissolution du trisulfammoniate de potasse dans de l'eau à 30 ou 40 degrés, donne, avec le sous-acétate de plomb, un précipité blanc qui ne paraît pas avoir une composition constante. Le nitrate d'argent ne réagit pas sur le trisulfammoniate de potasse ; le nitrate mercureux est décomposé même à froid, avec formation d'une poudre noire. Les auteurs n'ont pu préparer la combinaison potasso-barytique obtenue ar M. Fremy, en traitant le sel potassique par le chlorure de baryum.

DISULFAMMONIATE DE POTASSE.

Par l'ébullition du trisulfammoniate de potasse avec de l'eau pure, ou mieux avec de l'eau acidulée, on obtient du disulfammoniate de potasse (appelé sulfamidate de potassium par M. Fremy), d'après l'équation :

$$(KO)^3,S^6Az^2O^{15} + 2\,HO = (KO)^2,S^4AzH^3O^{10} + KO,2\,SO^3,HO.$$

Ce nouveau sel cristallise par le refroidissement en cristaux prismatiques à six pans qui, sous le microscope, se montrent comme des tables hexagonales allongées.

Le sel ne renferme pas d'eau de cristallisation ; il supporte une température de 150 degrés sans se décomposer ; à 200 degrés, il donne du sulfate de potasse, de l'ammoniaque et de l'acide sulfureux. Le disulfammoniate de potasse n'est attaqué que très lentement par les acides concentrés ; chauffé, il se transforme en sulfates de potasse et d'ammoniaque. Il est peu soluble dans l'eau froide ; si l'on verse quelques gouttes de potasse dans sa solution saturée à chaud, la cristallisation commence presque instantanément. La solution concentrée chaude du sel est précipitée en blanc par l'acétate de plomb ; le sous-acétate précipite aussi les solutions étendues, l'acide nitrique dissout ces précipités, mais le liquide se trouble après un certain temps et dépose du sulfate de plomb. Le disulfammoniate de potasse ne donne pas de double décomposition avec le chlorure de baryum.

Les auteurs ont essayé encore de préparer les acides sulfazinique, sulfazotinique, etc., de M. Fremy ; ils ne sont pas arrivés jusqu'à présent à obtenir des corps purs, néanmoins ils pensent que la constitution de ces substances diffère essentiellement de celle des acides sulfammoniques. Ces sels dégagent du bioxyde d'azote par la chaleur, en présence de l'eau, de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique. En les chauffant avec de la chaux sodée, ils ne cèdent qu'une partie de leur azote à l'état d'ammoniaque, ou ils n'en fournissent pas du tout.

SULFOXYAZOATE DE POTASSE.

En ajoutant peu à peu à l'azotite de potasse en solution concentrée et neutre une solution alcoolique d'acide sulfureux, on obtient un sel ayant pour composition SO^2AzO^2K. La réaction est très énergique et l'odeur de l'acide sulfureux disparaît aussitôt après son addition. Finalement, il se forme une bouillie cristalline épaisse, formée d'azotite de potasse et du sel cité plus haut. Ce sel est soluble dans l'eau froide ; séché, il se décompose déjà à 100 degrés. S'il renferme beaucoup d'azotite, il y a un dégagement considérable de vapeurs rouges, peu de vapeurs sulfuriques et un résidu de sulfate de potasse ; si, au contraire, on l'a débarrassé en grande partie de l'azotite, il y a peu de vapeurs rouges, production de vapeurs sulfuriques et fusion du produit.

Dissous dans l'eau à 40 degrés, il donne, après quinze à vingt minutes, des cristaux enchevêtrés de disulfhydroxyazoate de potasse. S'il renferme un excès d'azotite ou si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution, on obtient, en élevant la température, un dégagement tumultueux de bioxyde d'azote, en même temps que la solution se charge d'acide sulfurique.

La solution du sel SO^2AzO^2K supporte l'ébullition avec la potasse, et la solution ne renferme pas alors d'acide sulfurique. Lorsqu'on le chauffe à 40-50 degrés, avec du peroxyde de plomb, on obtient une solution violette de trisulfoxyazoate de potasse $AzO,3\,SO^3K$, qui cristallise en aiguilles jaunes lorsqu'on refroidit la solution à zéro. Cette solution est très instable.

Le mélange salin précédent, chauffé avec de la chaux sodée, ne cède qu'une partie de son azotate à l'état d'ammoniaque.

Lorsqu'on ajoute une solution alcoolique à l'éther azoteux, il n'y a pas de réaction; mais, si l'on ajoute de la potasse ou de l'ammoniaque, le liquide s'échauffe et il se sépare des grumeaux cristallins qui se divisent, après vingt-quatre heures, en fines aiguilles brillantes de sels sulfammoniques (Ad. Claus).

Indépendamment des acides sulfammoniques, Claus distingue une seconde classe d'acides sulfazotés, qu'il nomme acides sulfoxyazoïques, parce que l'azote y existe encore en partie unie directement à l'oxygène.

Les sels de ces acides seront décrits plus loin.

DISULFHYDROMYAZOATE DE POTASSE, $(KO)^2,S^4AzHO^{12}+4\,HO$.

Ce sel forme des cristaux transparents, durs, brillants et incolores; ce sont des octaèdres très allongés à arêtes généralement arrondies. Il est à peu près insoluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude. Chauffée vers 60 degrés, sa solution se décompose en donnant du sulfate acide de potasse et un nouveau sel sulfazoté.

Les cristaux eux-mêmes éprouvent très facilement cette décomposition, et on ne peut pas les conserver plus de deux à trois heures dans le vide sans qu'ils se transforment en une masse opaque et acide.

La présence de la potasse lui donne beaucoup plus de stabilité, tandis que l'addition d'un acide produit la décomposition même à froid. Les cristaux secs se décomposent brusquement lorsqu'on les chauffe vers 80 à 90 degrés. Chauffés avec une base, ils ne perdent que le tiers de leur azote à l'état d'ammoniaque.

SULFAZOTINATE DE POTASSE, $(KO)^5Az^2HS^8O^{23}$

Tables rhomboïdales, incolores et transparentes, ne renfermant pas d'eau de cristallisation et supportant une température de 120 degrés sans s'altérer. Conservées quelques semaines, elles deviennent opaques et acides. Ce sel se dissout sans altération dans l'eau bouillante, avec une réaction alcaline.

Chauffé à 150 degrés ou traité par un acide concentré, il fournit du bioxyde d'azote. Distillé avec de la chaux sodée, il n'abandonne que le tiers de son azote

à l'état d'ammoniaque. Les acides étendus décomposent les cristaux et leur solution en produisant de l'acide sulfurique.

OXYSULFAZOTINATE DE POTASSE.

La solution du sel précédent, traitée par du peroxyde de plomb ou de l'oxyde d'argent vers 50 degrés, se colore en bleu foncé, en donnant naissance à l'oxysulfazotinate de potasse d'après l'équation :

$$(KO)^5Az^2HS^8O^{23} + 2\,O = KO,HO + (KO)^4,Az^2S^8O^{24}.$$

La solution bleue de ce sel l'abandonne à l'état anhydre en cristaux d'un jaune vif. Ce sel est extrêmement instable. La solution bleue se décolore par l'addition d'une goutte d'acide, par l'action de la poussière, etc. Les cristaux jaunes s'altèrent avec la même facilité sans cause apparente.

Chauffés avec de la chaux sodée, ils fournissent toujours de l'ammoniaque. La quantité d'ammoniaque dégagée correspond au sixième de l'azote total.

Dans toutes les décompositions de ce sel, il se produit un nouveau sel sulfazoté. Un quart du soufre qui y est contenu produit du sulfate de potasse, et la moitié de l'azote se dégage sous une forme ou sous une autre. Le sel ainsi produit est désigné par l'auteur sous le nom de *trisulfoxyazoate de potassium*. Sa formation se représente le mieux par l'équation :

$$(KO)^3,Az^2S^8O^{24} + HO = KO,2\,SO^3,HO + (KO)^3,AzS^6O^{17} + AzO.$$

TRISULFOXYAZOATE DE POTASSE.

Ce sel cristallise en tables rhomboïdales régulières, brillantes, incolores et transparentes, perdant facilement leur eau à 100 degrés.

C'est une des combinaisons sulfazotées les plus stables. L'eau bouillante ne l'altère pas. Chauffée avec de la potasse solide, elle fournit le tiers de son azote à l'état d'ammoniaque.

La production des deux premiers sels décrits ci-dessus ne résulte pas directement, d'après l'auteur, de l'action du sulfite de potasse sur l'azotite, mais est précédée de la formation de toute une série de sels qui n'ont pas encore pu être étudiés à cause de leur grande instabilité.

SULFHYDROXYLANATE DE POTASSE.

Au disulfhydroxyazoate de potasse se rattache une autre combinaison, le sulfhydroxylanate de potasse $(KO)S^2AzH^4O^7$; c'est le sulfazidate de M. Fremy qui se produit dans la plupart des décompositions de ce sel. Ainsi on obtient par l'action de l'eau bouillante ou des acides étendus la réaction suivante :

$$(KO)^2,S^4AzH^3O^{12} + 2\,HO = KO,2\,SO^3,HO + (KO)S^2AzH^4O^7.$$

Cette équation exige que la moitié du soufre se sépare à l'état de sulfate, ce qui est confirmé par l'expérience. La séparation de ce nouveau sel du sulfate potassique ne peut pas se faire par cristallisation, car leur solubilité est à peu près la même; on est obligé de le transformer en sel de baryte. Pour cela, on précipite d'abord par le chlorure de baryum, on filtre, et l'on ajoute de l'hydrate de baryte. La combinaison barytique ainsi obtenue ne paraît pas avoir une composition constante. On la décompose à froid par l'acide sulfurique étendu et on sature l'acide libre par du carbonate de potasse.

L'acide sulfhydroxylamique se distingue essentiellement des autres acides sulfazotés en ce qu'il peut exister à l'état de liberté, même en présence d'un acide; tandis qu'au contraire il présente moins de stabilité en présence d'un alcali.

La potasse en excès le décompose en transformant tout le soufre en sulfate; quant à l'azote, une partie seulement (1/3 ou 1/2) se dégage à l'état d'ammoniaque, le reste à l'état d'azote libre et probablement de protoxyde d'azote. Ce genre de décomposition, ainsi que l'action réductrice qu'exerce le sulfhydroxylanate de potasse, en présence d'un peu de potasse, sur les sels de cuivre et d'argent, justifient le nom que lui a donné l'auteur et autorisent à l'envisager comme un dérivé hydroxylamidé de l'acide sulfurique.

Quant à la production du disulfhydroxyazoate et du sulfazotinate de potasse, nous devons nous borner aux indications suivantes :

On fait passer un courant d'acide sulfureux pur à travers une solution d'azotite de potasse. La liqueur s'échauffe beaucoup et devient jaune; en la laissant refroidir après filtration, elle se prend en une bouillie cristalline qu'on exprime avec soin. Vu au microscope, ce produit forme de petites aiguilles; mais, malgré son apparente homogénéité, il constitue un mélange. Une portion, en effet, se dissout assez facilement dans l'eau froide, et contitue le disulfhydroxyazoate de potassium; la portion insoluble est du trisulfammonate de potasse.

Quant au sulfazotinate de potasse, on l'obtient facilement en partant du produit brut précédent. On dissout celui-ci dans deux à trois fois son poids d'eau bouillante, on fait bouillir pendant quelques minutes, on filtre et on laisse refroidir.

Le sulfazotinate ne tarde pas à se séparer en belles tables rhomboïdales qui finissent par former une croûte dure et compacte. Les eaux mères encore tièdes fournissent généralement, après décantation, des cristanx de disulfhydroxyazoate de potasse ayant échappé à la décomposition, grâce à l'alcalinité de la liqueur; aussi, pour n'avoir pas un mélange de ce dernier sel, faut-il les décanter avant le refroidissement complet de la solution (Claus).

SULFOXYARSÉNIATES.

L'action de l'acide sulfhydrique sur les arséniates solubles a été étudiée par Berzelius en 1826. Il a constaté que l'acide sulfhydrique s'empare de l'oxygène de l'arséniate et que le soufre s'y substitue, de sorte qu'après la réaction

on a un nouvel arséniate dans lequel tout l'oxygène est remplacé par du soufre.

Berzelius indique ce procédé de préparation comme le plus commode pour obtenir les sulfarséniates. MM. Bouquet et Cloëz ont repris l'étude de ces sels. Ils ont trouvé que le remplacement de l'oxygène par le soufre ne suit pas exactement la marche indiquée par le savant suédois. Ils ont pu isoler un sel parfaitement cristallisé et correspondant par sa composition aux arséniates ; il en diffère cependant en ce point que son acide renferme à la fois du soufre et de l'oxygène, indépendamment de l'arsenic. Voici dans quelles circonstances ce sel prend naissance : On sature à froid de l'eau distillée avec du biarséniate de potasse, et l'on y fait passer un courant rapide d'hydrogène sulfuré ; la liqueur, qui d'abord reste transparente, ne tarde pas à jaunir, puis à précipiter en jaune. Au bout de quelques instants on voit s'y former des cristaux blancs, qui gagnent le fond du vase ; quand il s'est formé une certaine quantité de cristaux, on ajoute un peu de potasse, de manière à rendre la liqueur légèrement alcaline, et l'on continue à faire passer de l'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que le sulfure d'arsenic, de jaune qu'il était, ait pris une teinte grise. On arrête alors le courant gazeux, on filtre la liqueur et l'on fait cristalliser dans le vide.

Les cristaux qui se forment sont toujours souillés d'un enduit pulvérulent d'un jaune sale ; on les en débarrasse par plusieurs lavages et décantations. On emploie l'eau mère elle-même, pour les premiers lavages ; on achève avec de l'eau pure. On comprime ensuite les cristaux entre plusieurs doubles de papier buvard, pour les débarrasser de l'eau dont ils sont imprégnés, et on achève leur dessiccation dans le vide. Ce sel est très instable en présence de l'eau, et ne peut être dissous et soumis à une seconde cristallisation sans décomposition. Il s'en sépare alors du soufre et la liqueur refuse de cristalliser.

Les rendements sont toujours très faibles.

Ce sel contient du soufre, de l'oxygène, de la potasse, de l'arsenic et de l'eau, c'est un sulfoxyarséniate de potasse ayant pour formule $AsO^3S^2,KO+2HO$. Il est blanc, et cristallise en petits prismes ; il est peu soluble dans l'eau, qui le décompose en laissant précipiter du soufre ; cette décomposition s'opère même quand on concentre la liqueur dans le vide. Cependant, si la solution est légèrement alcaline et si de plus elle est saturée, on peut réussir à obtenir une cristallisation dans ces conditions.

Le sel séché est inaltérable à l'air ; mais, si on élève la température, il se décompose en donnant des produits très complexes.

Vers 170 degrés il perd son eau et jaunit sans fondre.

Chauffé à la flamme d'une lampe à alcool, il fond, perd son eau et laisse dégager du sulfure d'arsenic, puis de l'arsenic, qui vont se sublimer à la voûte de la cornue en cristaux brillants.

Si l'on fait dissoudre une certaine quantité de sel dans l'eau distillée froide, la liqueur reste transparente pendant quelques instants ; mais bientôt elle se trouble et prend un aspect opalin. A l'ébullition, la décomposition est complète ; il se dégage des traces d'acide sulfhydrique et il se dépose du soufre.

L'acide sulfoxyarsénique n'a pas été isolé ; lorsqu'on traite le sulfoxyarséniate

de potasse par un acide, les éléments de l'acide sulfoniarsénique se séparent aussitôt.

MM. Cloëz et Bouquet rattachent cet acide à la série suivante, analogue à la série des éthers chlorés, signalés par Regnault :

AsO^5, acide arsénique,
AsO^4S,
AsO^3S^2, acide sulfoxiarsénique,
AsO^2S^3,
$AsOS^4$,
AsS^5, pentasulfure d'arsenic,

dont trois termes seulement sont connus (*Ann. de chim. et de phys.* [3], XIII, 44).

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE POTASSE

Les précipités que forment les sels de potasse avec les différents réactifs sont tous solubles dans une quantité d'eau suffisante : aussi doit-on toujours essayer l'action des réactifs sur les sels de potasse en opérant sur des liqueurs concentrées.

Les sels de potasse se reconnaissent au moyen des réactifs suivants :

Acide tartrique. — Précipité blanc, cristallin, de bitartrate de potasse (crème de tartre) si l'acide tartrique est en excès. L'agitation facilite le dépôt. Le précipité est soluble dans les alcalis et dans les acides concentrés.

Il vaut mieux employer le tartrate acide de soude à la place de l'acide tartrique. La réaction est plus sensible parce que la soude s'unit à l'acide primitivement combiné à la potasse, tandis que l'acide tartrique ne déplace qu'incomplètement l'acide antagoniste uni à la potasse.

Acide perchlorique. — Précipité blanc, cristallin, de perchlorate de potasse, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Acide hydrofluosilicique. — Précipité blanc, gélatineux et presque transparent, soluble dans la potasse et dans les acides forts. L'alcool favorise la précipitation.

Acide picrique. — Précipité jaune, cristallin.

Sulfate d'alumine. — Précipité d'alun en petits cristaux blancs octaédriques; il ne se forme que lentement si les solutions sont étendues.

Bichlorure de platine. — Précipité jaune clair, cristallin, de chloroplatinate de potasse, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Acide phosphomolybdique. — Précipite lentement les sels acides de potasse, ce qu'il ne fait pas avec les sels de soude (Debray).

En outre, la potasse, son hydrate et ses sels ne sont pas volatils au rouge faible. La potasse et son hydrate sont déliquescents à l'air, et le liquide épais qui se produit ne se solidifie pas en absorbant l'acide carbonique.

Au chalumeau, les sels de potasse communiquent à la flamme extérieure une coloration violette en se volatilisant. Le chlorure et l'azotate se vaporisent rapidement; le carbonate et le sulfate moins rapidement, le phosphate encore plus lentement; mais tous donnent cette réaction à des degrés plus ou moins prononcés. Pour que la réaction soit toujours aussi nette, on humecte l'essai avec de l'acide sulfurique, on le dessèche sur le bord de la flamme, puis on le place dans son intérieur. Avec les silicates et les autres composés difficilement volatils, il faut, pour produire la réaction, mêler à l'essai du gypse pur. Il se forme du silicate de chaux et du sulfate de potasse qui colore la flamme. Si le sel décrépite, on le chauffe au rouge dans une cuiller en platine avant de le placer sur le fil. En chauffant un sel de potasse (surtout le chlorure) avec un peu d'eau, ajoutant de l'alcool et mettant le feu au liquide après avoir chauffé légèrement, la flamme paraît violette. La présence de la soude masque complètement cette réaction (Frésénius).

Au spectroscope, les sels de potasse donnent une raie à l'extrémité du rouge, une raie caractéristique dans le violet, et plusieurs autres raies moins importantes (voy. *Propriétés physiques du potassium*).

Si l'on regarde une flamme contenant de la potasse à travers un verre coloré en bleu par du cobalt, cette flamme paraît pourpre (Bunsen); mais dans le cas où il y aurait de la lithine, il faut avoir des plaques assez épaisses pour que le rouge de la flamme de lithine ne puisse les traverser.

Si l'on regarde à travers le prisme à indigo, elle paraît bleu de ciel, violet, puis enfin rouge cramoisi intense à travers la couche la plus épaisse de la dissolution. Les composés de chaux, de soude, de lithine, mélangés aux sels de potasse, ne changent pas cette réaction; mais les substances organiques qui donnent de l'éclat à la flamme, pourraient induire en erreur; aussi faut-il s'en débarrasser en commençant par les brûler.

ALCALIMÉTRIE.

PRINCIPES DE LA MÉTHODE.

On donne le nom d'alcalimétrie à l'ensemble des opérations analytiques qui ont pour but de déterminer la quantité réelle d'alcali contenue dans les carbonates de potasse et de soude du commerce.

Ces sels ne sont presque jamais purs. Ils renferment ordinairement des matières insolubles, de l'eau, des chlorures et des sulfates. Dans la plupart des cas, le seul corps important à doser dans la potasse ou la soude du commerce est l'alcali libre ou carbonaté; les autres matières ont ordinairement peu de

valeur, et l'on ne cherche pas à en évaluer la proportion dans les essais alcalimétriques.

Le principe de l'alcalimétrie est fort simple. Étant donnée une dissolution étendue d'alcali libre, de carbonate et de sulfate de potasse ou de soude, et de chlorure de potassium ou de sodium, on ajoute à ce mélange un acide étendu, par exemple de l'acide sulfurique faible. Cet acide porte uniquement son action sur l'alcali libre ou carbonaté ; tant que l'acide n'est pas en assez grande quantité pour produire un sulfate neutre, la liqueur possède une réaction alcaline; lorsque la base est saturée, la liqueur devient neutre aux réactifs colorés ; mais, pour peu qu'on dépasse le terme de saturation, et que l'on ajoute une quantité d'acide sulfurique plus grande que celle qu'il faut employer pour produire le sel neutre MO,SO^3, la liqueur rougit le tournesol. Ce caractère permet de saisir le moment où la saturation est terminée.

Si la potasse que l'on veut analyser, au lieu d'être un carbonate impur, était de la potasse absolument pure et anhydre KO, l'expérience prouve que pour neutraliser $4^{gr},807$ de cette potasse, il faudrait employer exactement 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté SO^3,HO. Ces nombres résultent de la proportion suivante :

$$\frac{SO^3,HO}{KO} = \frac{5}{x} \quad \text{ou} \quad \frac{49}{47,11} = \frac{5}{x},$$

d'où

$$x = 4,807.$$

La potasse et l'acide sulfurique se trouveraient alors dans le rapport d'équivalents égaux, et leurs propriétés alcalines et acides disparaîtraient complètement.

Supposons que l'on opère sur une potasse contenant de l'eau, de l'acide carbonique, du chlorure de potassium et du sulfate de potasse ; il est évident que si, pour la neutraliser, au lieu de 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté, on n'emploie que $2^{gr},5$ d'acide, c'est que cette potasse contient 50 pour 100 de potasse pure KO et 50 pour 100 de corps étrangers. Si 1 gramme d'acide suffit à la neutralisation de $4^{gr},807$ d'une autre potasse, c'est que cette potasse contient 20 pour 100 d'alcali réel et 80 centièmes de matières étrangères.

On voit que dans les essais alcalimétriques, on apprécie la quantité du carbonate alcalin contenu dans un mélange salin, en déterminant la proportion d'acide sulfurique qu'il faut employer pour opérer la transformation du carbonate alcalin en sulfate neutre.

HISTORIQUE.

Autrefois Richter et Vauquelin avaient proposé de déterminer la quantité pondérable d'acide nécessaire pour saturer la base alcaline.

Descroizilles, en 1804, introduisit un grand perfectionnement dans les analyses alcalimétriques, et les rendit véritablement pratiques, en substituant les

mesures aux pesées; il proposa, le premier, de déterminer la proportion d'acide sulfurique, en mesurant le volume de cet acide qu'il fallait employer pour opérer la saturation, au lieu de le peser comme on l'avait fait avant lui.

Il imagina un instrument particulier, auquel il donna le nom d'*alcalimètre*. Il est fondé sur ce principe, que les diverses quantités d'alcali pur ou de carbonate que renferment les potasses sont proportionnelles aux quantités d'acide qu'elles exigent pour leur saturation.

Cet instrument consiste en un tube de verre de 25 centimètres de hauteur sur 2 de diamètre intérieur, porté sur un pied, de manière à pouvoir se tenir verticalement; son bord supérieur est renversé et enduit d'une légère couche de cire afin d'éviter l'adhérence des liquides. Ce tube est gradué, à partir du haut, en 100 parties ou degrés, dont chacun contient un demi-gramme d'eau distillée et représente un demi-millilitre. On emplit ce tube jusqu'au zéro d'une liqueur acide qui porte le nom de *liqueur alcalimétrique*, et qui est préparée avec 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté, dissous dans une quantité

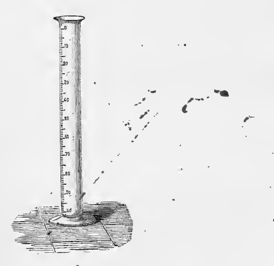


FIG. 8.

d'eau telle, que le mélange occupe, à la température de 15 degrés, un volume de 50 centimètres cubes.

MÉTHODE DE GAY-LUSSAC.

En 1828, Gay-Lussac, conservant le principe de Descroizilles, apporta de nouveaux perfectionnements dans les analyses alcalimétriques et les rendit à la fois faciles et exactes. Nous empruntons au travail de Gay-Lussac les détails suivants :

Au lieu de peser 4gr,807 de potasse à essayer, on en pèse 48gr,07, c'est-à-dire dix fois plus ; on la dissout dans une quantité d'eau telle que la dissolution

occupe un demi-litre ou 500 centimètres cubes, et, au moyen d'une pipette de 50 centimètres cubes, on en prélève la dixième partie, qui contient par conséquent 4gr,807 de la potasse à essayer, et on la porte dans le vase où la neutralisation doit être faite.

On peut donc faire dix analyses avec un seul échantillon : au lieu d'employer pour la saturation de l'acide sulfurique concentré, on se sert d'acide étendu. L'acide dont Descroizilles a proposé le premier l'emploi, et qui a été conservé par Gay-Lussac, est préparé, comme nous venons de le voir, avec 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté dissous dans une quantité d'eau telle, que le mélange occupe à la température de +15 degrés un volume de 50 centimètres cubes.

Pour préparer une certaine quantité de cet acide faible, qu'on appelle *acide sulfurique normal*, on dissout 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté dans une quantité d'eau suffisante pour compléter le volume d'eau de 1 litre. Cette liqueur contient, comme on le voit, l'acide sulfurique et l'eau dans le même rapport que l'acide de Descroizilles. Le petit ballon de verre A contient 100 grammes d'acide sulfurique concentré, quand on le remplit jusqu'au trait BC; il sert à préparer l'acide normal.

Pour apprécier le volume d'acide sulfurique nécessaire pour saturer la potasse, on introduit l'acide sulfurique normal dans une burette graduée qui porte le nom de *burette alcalimétrique*.

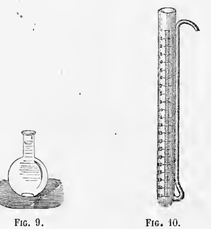


FIG. 9. FIG. 10.

La burette alcalimétrique de Gay-Lussac est divisée en demi-centimètres cubes; 100 divisions de cette burette contiennent donc une quantité d'acide normal qui correspond à 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté. Il est donc évident qu'une potasse essayée sous le poids de 4gr,807, qui emploierait pour sa neutralisation les 100 divisions d'acide sulfurique normal contiendrait exactement 100 pour 100 de son poids de potasse réelle. Le nombre des divisions ou degrés de la burette alcalimétrique exprime donc le titre pondéral de l'alcali soumis à l'expérience : 60 divisions de la burette indiquent que la potasse

essayée contient, par quintal métrique, 600 kilogrammes de potasse pure et anhydre.

Il ne faut pas confondre le titre pondéral avec le degré alcalimétrique d'un alcali. Le degré alcalimétrique de Descroizilles n'a pas la même valeur que le degré centésimal; dans le procédé de Descroizilles, au lieu d'opérer dans chaque essai sur 4gr,807 de potasse, on opérait sur 5 grammes et le degré alcalimétrique était le nombre des divisions d'acide sulfurique normal qu'il fallait employer à leur neutralisation. Quand on dit qu'un alcali est à 60 degrés alcalimétriques, cela signifie que 100 kilogrammes de cet alcali contiennent en potasse une quantité pouvant saturer 60 kilogrammes d'acide sulfurique concentré.

Frésénius a légèrement modifié le procédé de Gay-Lussac. Il prépare de la façon suivante son acide normal, de manière que 50 centimètres cubes doivent saturer exactement 5 grammes de carbonate de soude pur anhydre :

On mélange 60 grammes (pesés approximativement) d'acide sulfurique concentré avec 500 centimètres cubes d'eau et laisse refroidir.

On pèse exactement 5 grammes de carbonate de soude pur anhydre, puis on les introduit dans un ballon contenant 200 centimètres cubes d'eau. On colore la dissolution en bleu avec un volume mesuré (1 à 2 centimètres cubes) de teinture violette de tournesol.

On remplit jusqu'au zéro une burette graduée de 50 centimètres cubes environ avec l'acide étendu froid qu'on fait couler goutte à goutte dans la solution de soude, jusqu'à ce qu'on ait atteint le point de saturation.

(Si l'on n'a pas opéré sur 5 grammes de carbonate de soude, on ramène les résultats trouvés à ce poids par un calcul simple.)

On étend ensuite l'acide préparé avec de l'eau, de façon que 50 centimètres cubes correspondent exactement à 5 grammes de carbonate de soude, puis on essaye de nouveau l'acide préparé dont on corrige une seconde fois le volume s'il est nécessaire.

L'acide ainsi préparé doit être conservé dans des flacons bien bouchés, que l'on doit agiter chaque fois avant d'en faire usage. Il peut servir pour les soudes, les potasses et les alcalis caustiques, et il donne immédiatement par le nombre des demi-centimètres cubes la quantité pour 100 d'alcali caustique ou carbonaté, si l'on prend un poids de l'essai équivalent à 5 grammes de carbonate de soude.

Ces quantités sont données par le tableau suivant :

50 centimètres cubes d'acide normal saturent :

5gr,000 de carbonate de soude,
2,925 de soude,
6,519 de carbonate de potasse,
4,443 de potasse.

DÉTERMINATION DU TITRE PONDÉRAL D'UNE POTASSE.

Pour déterminer le titre pondéral d'une potasse, on prélève plusieurs échantillons de la potasse à essayer ; ces échantillons sont mêlés ensemble, réduits en poudre, et l'on en pèse 48gr,07. Cette quantité est introduite dans unc éprouvette à pied I qui contient 1/2 litre jusqu'au trait JK ; on y verse 3 ou 4 décilitres d'eau, et l'on facilite la dissolution du sel en l'écrasant avec un agitateur en verre. Lorsque la dissolution est faite, l'agitateur est lavé avec soin et l'on complète le 1/2 litre en ajoutant de l'eau jusqu'à ce que la surface du liquide affleure le trait JK.

On prend la dixième partie de la dissolution précédente au moyen de la pipette M, qui contient 50 centimètres cubes jusqu'au trait NO. On vide la pipette dans le vase P que l'on place sur une feuille de papier blanc, afin d'apprécier facilement les changements de couleur que doit éprouver la teinture de tournesol qui a été ajoutée dans la dissolution alcaline, de manière à la teindre légèrement en bleu.

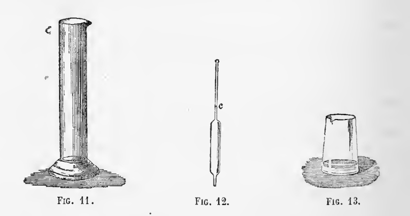


FIG. 11. FIG. 12. FIG. 13.

Cette opération préliminaire étant terminée, on remplit la burette jusqu'à son zéro, avec de l'acide sulfurique normal, et l'on verse peu à peu cet acide dans le vase P, auquel on imprime un mouvement giratoire.

La teinture de tournesol ne change pas d'abord de couleur, et l'acide carbonique ne se dégage pas, parce que cet acide se porte sur le carbonate de potasse qui n'a pas encore été décomposé, et produit du bicarbonate de potasse. Mais, lorsque la moitié de la saturation est effectuée, et qu'elle est arrivée aux 11/20 environ, l'acide carbonique commence à se dégagcr et la liqueur prend une teinte d'un rouge vineux due à l'acide carbonique. On continue alors à ajouter l'acide normal, sans cesser d'agiter la liqueur ; on essaye de temps en temps sa réaction en y plongeant une baguette de verre et en faisant avec cette baguette un trait sur un papier bleu de tournesol. Tant que la marque laissée sur le papier ne se colore pas en rouge d'une manière permanente, c'est que la réaction acide est due à l'acide carbonique, et qu'il reste encore du carbonate à

décomposer ; mais, lorsque la liqueur prend la teinte pelure d'oignon, et que le trait rouge fait sur le papier devient persistant, l'opération peut être considérée comme terminée.

On peut opérer plus exactement et plus rapidement de la façon suivante :

Après avoir ajouté à la dissolution de potasse froide ou chauffée d'avance assez d'acide normal pour que la teinte soit d'un rouge vineux, on porte à l'ébullition en agitant fréquemment, ce qui chasse l'acide carbonique et ramène par suite au bleu la liqueur. Puis, dans le liquide presque bouillant on verse de l'acide goutte à goutte. On replace sur la lampe et l'on continue ainsi jusqu'à ce que l'on ait atteint le point exact de saturation, ce que l'on reconnaît facilement à la teinte rouge tirant sur le jaune que prend la liqueur.

On lit alors sur la burette le nombre de divisions employées pour obtenir la saturation : s'il a fallu, par exemple, 55 divisions, c'est que la potasse contient les 55 centièmes de son poids d'alcali réel.

Ordinairement on ne se contente pas d'un seul essai : on en fait deux ou trois ; le premier sert à indiquer approximativement la limite de la saturation qu'on atteint avec plus d'exactitude en répétant l'expérience. Cette analyse ne demande que quelques minutes et donne, à 4 ou 5 millièmes près, le titre réel d'un alcali.

Si l'on veut rendre les analyses alcalimétriques très exactes, il est indispensable de faire éprouver au titre observé une légère correction.

Pour reconnaître le moment où le carbonate de potasse est complètement décomposé, on est obligé d'ajouter un léger excès d'acide sulfurique, afin de donner à la liqueur une teinte pelure d'oignon ; le titre obtenu est donc toujours trop fort ; pour le rendre exact, il faut déterminer la quantité d'acide sulfurique qui a été ajoutée en excès.

Supposons que la dissolution étant neutre, on ajoute deux gouttes d'acide sulfurique en excès, afin d'obtenir une liqueur qui produise sur le papier de tournesol des traits rouges persistants ; pour déterminer la valeur de ces deux gouttes, et les retrancher de l'indication donnée par la burette, on examine combien il faut de gouttes d'acide normal pour remplir une division de la burette, et l'on calcule la fraction de centimètre cube que représentent les deux gouttes d'acide employées pour rendre la teinte rouge persistante. Si, par exemple, chaque 1/2 centimètre cube ou chaque grande division de la burette correspond à 10 gouttes, dans l'exemple que nous avons choisi, il faudra retrancher 2 dixièmes de division pour obtenir le titre réel.

Le titre, au lieu d'être 55, sera $55 - 0,2 = 54,8$. La potasse contiendra donc 54,8 pour 100 de son poids d'alcali réel ou 548 kilogrammes par tonne.

L'essai des soudes s'effectue comme celui des potasses ; mais, au lieu de prendre 48gr,07 de matière, on n'en prend que 31gr,85.

Quand on emploie l'acide normal de Frésénius, il faut prendre 65gr,19 de carbonate de potasse et 50 grammes de carbonate de soude.

Si les substances qu'on essaye sont pauvres en alcali, au lieu d'en prendre une pipette comme pour les essais ordinaires, on opère sur le contenu de deux ou trois à la fois, et l'on divise par 2 ou par 3 le résultat obtenu.

La soude du commerce est quelquefois mélangée à des sulfures, des sulfites ou des hyposulfites, qui, se trouvant décomposés par l'acide sulfurique comme les carbonates, neutralisent une certaine quantité d'acide et rendent l'analyse inexacte. Dans l'essai d'une soude contenant des sulfures, il est indispensable de transformer ces composés en sulfates en calcinant la soude avec quelques centièmes de chlorate de potasse (Gay-Lussac et Welter).

La soude artificielle du commerce contient assez souvent de la soude caustique; on peut en apprécier la proportion d'une manière suffisamment exacte au moyen du procédé suivant:

On décompose la soude, que nous supposons plus ou moins caustique, par un excès de chlorure de baryum. Le carbonate alcalin produit du carbonate de baryte, tandis que la soude libre forme avec le chlorure de baryum une quantité de baryte libre qui est proportionnelle à son poids.

On jette la liqueur sur un filtre qui retient le carbonate de baryte produit par le carbonate de soude. On lave le précipité et l'on fait passer dans les liqueurs réunies aux eaux de lavage, un courant d'acide carbonique. Le poids de carbonate de baryte obtenu en second lieu indique la proportion de soude libre renfermée dans le carbonate de soude essayé (Barreswil).

Au lieu de recourir aux pesées, on détermine souvent la quantité de baryte libre par un essai alcamétrique avec l'acide sulfurique normal (voy. plus loin p. 195).

Voici les titres alcalimétriques des diverses soudes du commerce, d'après Girardin :

Soude	d'Alicante		55 à 60°	gris cendré.
	de Carthagène		30 à 32	
	de Ténériffe		28 à 32	gris très foncé.
	de Narbone ou *Salicor*		13 à 14	gris cendré.
	d'Aigues-Mortes		2 à 7	
	de varechs	brute	4 à 5	noirâtre.
		raffinée	2 à 3	poudre d'un blanc mat.
	factice brute		18 à 34	couleur violacée.
Sel de soude	brut		40 à 70	blanc jaunâtre ou grisâtre.
	raffiné	caustique	50 à 80	blanc mat.
		non caustique	40 à 80	
Cristaux de soude			34 à 36	blanc transparent.
Natron	d'Égypte	ancien	17 à 18	gris brun sale.
		nouveau	45 à 58	blanc mat.
	de Barbarie		20 à 50	

Voyez encore *Carbonate de potasse*, p. 163 et t. V, 1[er] et 2[e] fascicules.

On peut aussi déterminer approximativement la teneur en alcali d'une solution de potasse d'après sa densité (voy. les tableaux des pages 32 et 162).

MÉTHODE DE MOHR.

La méthode de Mohr consiste à sursaturer tout d'abord la solution d'alcali avec l'acide titré, puis à chasser l'acide carbonique par ébullition, et enfin à doser avec la lessive de soude l'excès d'acide normal. Cette méthode donne de très bons résultats, mais exige deux liqueurs normales : une liqueur acide et une liqueur alcaline.

On dissout dans l'eau le carbonate alcalin, on colore fortement en bleu avec un volume connu de tournesol. On verse ensuite de l'acide normal jusqu'à ce que la couleur devienne violette, on fait bouillir, on ajoute de l'acide jusqu'à ce que la couleur vire au rouge jaunâtre et l'on en verse un excès de manière à atteindre le niveau marqué sur la burette. On enlève les dernières traces d'acide carbonique du ballon en agitant, en soufflant dans le ballon et enfin en y aspirant de l'air.

On verse ensuite dans la liqueur acide de la lessive de soude goutte à goutte jusqu'à ce que la teinte vire nettement au bleu clair. Ce point est facile à saisir quand on a bien chassé tout l'acide carbonique et que la coloration est faible; mais sans cela il est difficile de saisir le moment précis, car la liqueur redevient toujours violette au bout de quelque temps.

Si les liqueurs de soude et d'acide sont normales, il n'y a qu'à retrancher les centimètres cubes de soude normale des centimètres cubes d'acide normal; le reste donne l'acide neutralisé par l'alcali. Si les liqueurs ne sont pas normales, on doit connaître leur valeur réciproque et un simple calcul donne le résultat.

Quand l'essai des alcalis à titrer pèse 1/10e d'équivalent en grammes (5,3 pour la soude, 6,91 pour la potasse), les centimètres cubes d'acide normal donnent immédiatement la quantité pour 100 de carbonate de potasse ou de soude, car 100 centimètres cubes d'acide normal, renfermant un dixième d'équivalent d'acide, neutralisent exactement un dixième d'équivalent (100 pour 100) de carbonate alcalin pur. Si l'on avait pris un poids arbitraire pour l'essai, il faudrait ramener les nombres trouvés aux proportions centésimales à l'aide d'un calcul très simple.

Supposons qu'il faille 3^{cc},5 de soude pour neutraliser 1 centimètre cube d'acide normal et qu'on ait opéré sur 3^{gr},17 de potasse, on ajoute 47 centimètres cubes d'acide normal, puis 3^{cc},9 de soude.

La proportion :

$$\frac{3,5}{1} = \frac{3,9}{x} \qquad x = 1,01$$

indique qu'il y avait 1^{cc},01 d'acide en excès. Il a donc fallu 47^{cc} — 1^{cc},01 = 45^{cc},99 d'acide pour saturer 3^{gr},17 de potasse, d'où :

$$\frac{3,77}{45,99} = \frac{6,91}{x} \qquad x = 84,57 \text{ pour } 100,$$

69,11 étant le poids équivalent du carbonate de potasse.

MÉTHODE PAR LES PESÉES, SUIVANT FRÉSÉNIUS ET WILL.

Dans cette méthode on détermine la quantité de carbonates alcalins contenus dans les potasses ou les soudes, d'après la quantité d'acide carbonique qu'elles renferment. Il faut donc que tout l'alcali soit à l'état de carbonate et qu'en outre il n'y ait pas d'autres carbonates. Si ces conditions ne sont pas remplies, il faut les réaliser tout d'abord. Il est bon de faire précéder l'opération d'un dosage de l'eau.

Essai des potasses. — Dosage de l'eau. — On pèse 8 à 10 grammes de la potasse à essayer dans une petite capsule en platine couverte ; on ôte le couvercle, on chauffe lentement jusqu'à ce que toute l'eau soit chassée, on remet le couvercle, on laisse refroidir sous le dessiccateur et l'on pèse de nouveau. La perte de poids donne la quantité d'eau.

Dosage de l'acide carbonique. — On pèse 6^{gr},283 de potasse desséchée et l'on y dose l'acide carbonique par un des procédés connus (voy. *Acide carbonique*). En divisant par 2 le nombre de centigrammes d'acide carbonique chassé, on a, sans faire d'autre calcul, la quantité pour 100 de carbonate de potasse.

Si l'on prenait un poids quelconque, il faudrait, par un calcul simple, rapporter les résultats trouvés au nombre 6,283.

Si la potasse contient du carbonate de chaux, on la dissout dans l'eau, on filtre et l'on dose l'acide carbonique.

Pour la soude, on pèse 4^{gr},817 du résidu anhydre de la dessiccation et il suffit de diviser par 2 le nombre de centigrammes indiquant la perte de poids d'acide carbonique, pour avoir immédiatement a proportion en centièmes.

Dosage des alcalis caustiques qui peuvent se trouver avec les carbonates dans les potasses ou les soudes. — Souvent il est nécessaire de connaître la quantité d'alcali libre qui se trouve dans un carbonate. Pour cela il suffira de calculer d'abord l'alcali contenu dans ce carbonate par un des procédés indiqués précédemment, puis la quantité d'acide carbonique et par suite de carbonate réel qu'il renferme, en ayant soin de ne pas transformer l'alcali libre en carbonate. La différence des deux nombres donnera le nombre cherché.

On peut encore y arriver par la méthode suivante :

On prend un équivalent de potasse ou de soude qu'on dissout dans un litre d'eau, on agite et on laisse déposer à l'abri du contact de l'air et l'on prend deux essais de 100 centimètres cubes chacun. Dans l'un, on dose la quantité totale en centièmes d'alcali caustique et carbonaté qu'il renferme. On met l'autre portion dans un ballon jaugé de 300 centimètres cubes, on ajoute 100 centimètres cubes d'eau, puis assez d'une dissolution de chlorure de baryum pour qu'il ne se forme plus de précipité, on remplit d'eau jusqu'au trait de jauge et on laisse déposer à l'abri de l'air (si l'on filtrait, on trouverait moins d'alcali caustique qu'il n'y en a réellement, parce que le papier retient de la baryte caus-

tique) (Müller). On prend 100 centimètres cubes du liquide clair (dans lequel il y a une quantité de baryte caustique correspondant à celle de potasse caustique), on colore avec le tournesol, puis on ajoute de l'acide jusqu'à coloration rouge. On ramène au bleu avec la soude normale et on a ainsi les centimètres cubes d'acide normal neutralisé par la baryte ; en multipliant ce nombre par 3, on a la quantité d'alcali caustique exprimée en carbonate de potasse ou de soude. En retranchant ce dernier nombre de celui qu'a donné le premier essai, la différence fait connaître la quantité réelle de carbonate de potasse ou de soude que renferme le sel analysé. Pour avoir ensuite les alcalis caustiques, il n'y a plus qu'à multiplier par les facteurs correspondant aux équivalents (Frésénius).

Si l'on désire seulement un nombre approché, on peut employer encore la méthode de Barreswil indiquée plus haut.

TITRE D'UNE DISSOLUTION DE POTASSE OU DE SOUDE.

On mesure avec la pipette ordinaire 50 centimètres cubes de la dissolution de potasse ou de soude qu'il s'agit d'analyser, et l'on sature cette liqueur par l'acide sulfurique normal.

Supposons qu'il faille employer trente divisions de la burette pour opérer la saturation ; on détermine la quantité de potasse correspondante au moyen de la proportion suivante :

$$\frac{100}{4{,}807} \quad \frac{30}{x} \quad \text{d'où} \quad x = 1{,}442.$$

Ainsi 50 centimètres cubes de la dissolution alcaline contiennent $1^{gr},442$ de potasse ; 1 litre en contiendra 20 fois plus, c'est-à-dire $28^{gr},402$.

DOSAGE DU SULFATE DE POTASSE CONTENU DANS UNE POTASSE DU COMMERCE.

Cette analyse présente de l'intérêt, car, dans plusieurs industries, comme celles du salpêtrier, du fabricant d'alun, etc., on peut remplacer la potasse par son sulfate. On sait du reste que le sulfate de potasse existe en proportions souvent considérables dans le carbonate de potasse du commerce.

La méthode suivante est due à Gay-Lussac :

On pèse $248^{gr},435$ de chlorure de baryum séché à l'air; on les dissout dans une quantité d'eau distillée telle, qu'elle précipite exactement son propre volume d'acide sulfurique normal; le volume de la liqueur que l'on emploiera pour précipiter $4^{gr},807$ de potasse du commerce exprimera donc le nombre de kilogrammes de potasse pure contenue à l'état de sulfate de potasse dans un quintal métrique de cette potasse.

S'il a fallu employer, par exemple, 20 divisions de la burette pour précipiter

exactement 4gr,807 de la potasse à analyser, c'est que cette potasse contient 20 centièmes de potasse KO à l'état de sulfate de potasse $KOSO^3$; pour déterminer par le calcul combien ces 20 parties de potasse doivent former de sulfate de potasse, on posera la proportion suivante :

$$\frac{47{,}11}{87{,}11} = \frac{20}{x} \qquad x = 36{,}97.$$

La potasse essayée contient donc 36,97 pour 100 de sulfate de potasse.

On reconnaît, à l'aide de décantations et de filtrations répétées, le terme de la précipitation du sulfate de potasse par le chlorure de baryum.

Avant de verser le chlorure de baryum normal dans la dissolution de potasse, il faut décomposer par un acide tout le carbonate qu'elle contient ; sans cette précaution une partie du chlorure de baryum serait précipitée à l'état de carbonate de baryte, et l'analyse serait inexacte. On emploie pour cette décomposition un léger excès d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique.

ANALYSE D'UN MÉLANGE DE CARBONATE DE POTASSE, DE SULFATE DE POTASSE ET DE CHLORURE DE POTASSIUM.

Les deux premiers sels sont dosés : l'un par l'acide sulfurique normal, l'autre par le chlorure de baryum normal, comme il vient d'être dit. Quant au chlorure de potassium, on peut facilement en déterminer la proportion avec une dissolution titrée d'azotate d'argent ; on opère sur un poids connu de la potasse à essayer, que l'on sature préalablement avec de l'acide azotique.

ANALYSE DE L'AZOTATE DE POTASSE OU DE L'AZOTATE DE SOUDE.

Pour analyser l'azotate de potasse, on en pèse 4gr,807 que l'on mêle avec la moitié de leur poids de charbon de bois et 4 à 5 parties d'une matière inerte, comme le sel marin ; la présence de ce corps s'oppose à une réaction trop vive du charbon sur le nitre, laquelle occasionnerait une perte de matière. Après avoir calciné le mélange jusqu'au rouge dans une cuiller à projection, on obtient un résidu formé de carbonate de potasse et de chlorure de sodium ; on le laisse refroidir, on le dissout dans l'eau et on le neutralise par l'acide sulfurique normal. Le nombre de divisions de cet acide employé pour la saturation indique le nombre même de centièmes de potasse pure et anhydre qui se trouve dans le nitre soumis à l'analyse. Il ne reste plus qu'à chercher à quelle quantité de nitre correspond la proportion de potasse que l'on a trouvée. Supposons qu'il ait fallu 40 divisions d'acide normal, on établira la proportion :

$$\frac{KO}{AzO^5,KO} = \frac{47{,}11}{101{,}11} = \frac{40}{x} \quad \text{d'où} \quad x = 85{,}84.$$

Le nitre essayé contient donc 85,54 d'azotate de potasse pur ; les 14,46 excédants consistent en matières étrangères telles que l'eau, le chlorure de potassium et le chlorure de sodium.

Le nitre cubique ou azotate de soude, qui vient du Pérou et don't les fabriques de produits chimiques font maintenant un grand usage, peut être analysé comme l'azotate de potasse : on opère sur 3gr,186 de ce sel.

ANALYSE D'UN MÉLANGE DE CARBONATE DE POTASSE ET DE CARBONATE DE SOUDE.

On transforme ces deux sels en chlorures au moyen de l'acide chlorhydrique, et l'on chasse l'excès d'acide par la calcination. On prend 50 grammes du mélange, et l'on détermine l'abaissement de température qu'il produit l'en se dissolvant dans 200 grammes d'eau. La formule suivante permet de calculer la quantité a de chlorure de potassium contenue dans 100 parties d'un mélange de chlorures de potassium et de sodium, en représentant par d l'abaissement de température :

$$a = \frac{100 \times d - 190}{9,5},$$

car 51 grammes de chlorure de potassium en poudre fine dissous dans 200 grammes d'eau dans un vase de 185 grammes, donnent un abaissement de température de 11°,4. Le sel marin, dans les mêmes circonstances, produit un abaissement de 1°,9 seulement.

On peut aussi employer le procédé suivant, indiqué par Frésénius :

On dissout dans l'eau 6gr,25 de potasse chauffée légèrement au rouge, on filtre dans un ballon jaugé d'un quart de litre, on verse de l'acide acétique en léger excès, on chauffe jusqu'à ce que l'acide carbonique soit chassé ; au liquide encore chaud on ajoute goutte à goutte de l'acétate de plomb, tant qu'il se forme un précipité de sulfate de plomb, on laisse refroidir, on remplit d'eau jusqu'au trait, on agite, on laisse déposer, on filtre à travers un filtre sec et l'on verse de nouveau 200 centimètres cubes du liquide filtré, correspondant à 5 grammes de potasse, dans un autre ballon d'un quart de litre. On ajoute une dissolution pure d'acide sulfhydrique jusqu'au trait de jauge et l'on agite. Si l'acétate de plomb a été mis avec précaution, le liquide répand l'odeur de l'acide sulfhydrique et ne contient plus de plomb ; dans le cas contraire il faut faire passer un courant d'acide sulfhydrique. Quand le sulfure de plomb s'est déposé, on filtre à travers un filtre sec 50 centimètres de ce liquide contenant maintenant 1 gramme de potasse. On évapore à siccité dans une capsule de platine tarée les 50 centimètres cubes du liquide après l'avoir additionné d'acide chlorhydrique de densité 1,10, on calcine légèrement, on pèse et l'on a ainsi le poids de chlorure de potassium et de chlorure de sodium que donne 1 gramme de potasse. On cherche la quantité de chlore qu'il renferme et par le calcul suivant on en déduit la quantité d de potassium.

Soit n le poids du chlore ;

Soit p le poids des deux chlorures.

Si tout le chlorure correspondant à n était du chlorure de potassium, on aurait :

$$\frac{\text{Eq. du chlore}}{\text{Eq. de KCl}} = \frac{n}{x} \qquad x = \frac{n(\text{K} + \text{Cl})}{\text{Cl}}.$$

Mais, comme il y a du chlorure de sodium, on aura $x > p$, et la quantité de chlorure de sodium sera proportionnelle à la différence $x - p$ et sera donnée par la proportion suivante :

$$\frac{(\text{K} + \text{Cl}) - (\text{Na} + \text{Cl})}{\text{Na} + \text{Cl}} = \frac{x - p}{y},$$

$$y = \frac{n\text{K} - (p - n)\,\text{Cl}}{\text{Cl}(\text{K} - \text{Na})} = \frac{n \times 39{,}11 - (p - n) \times 35{,}5}{35{,}5 \times 16{,}11}.$$

ANALYSE D'UN MÉLANGE DE SULFATE DE POTASSE, DE CHLORURE DE POTASSIUM ET DE SEL MARIN (SEL DE VARECHS).

On pèse 48gr,07 de sel de varechs, on les dissout dans de l'eau de manière à obtenir un demi-litre de liqueur ; on en prend avec une pipette la dixième partie, soit 50 centimètres cubes, qu'on introduit dans un verre à précipiter, et l'on sursature la dissolution par quelques gouttes d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique.

Le chlorure de baryum normal, versé dans cette liqueur avec une burette graduée, indique le titre de cette dissolution en sulfate de potasse ; si l'on a employé 12 divisions de chlorure de baryum normal, le sel de varechs contient 12 pour 100 de potasse à l'état de sulfate, ou 22,19 pour 100 de sulfate de potasse.

Pour doser les chlorures de potassium et de sodium, on prend 55 à 60 grammes de sel de varechs qu'on dissout dans l'eau et qu'on précipite exactement par une dissolution de chlorure de baryum. Le sel de baryte n'exerce aucune action sur le chlorure de potassium et sur le sel marin, mais convertit en chlorure de potassium tout le sulfate de potasse.

La liqueur est séparée du précipité par la filtration et évaporée à siccité ; le résidu, refroidi et pulvérisé, ne consiste plus qu'en un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium ; on l'analyse par la méthode précédemment décrite.

Soit 45 pour 100 la proportion du chlorure de potassium, celle du chlorure de sodium sera par conséquent 55 pour 100. Mais ces deux quantités doivent subir une réduction, parce que les 22,19 parties de sulfate de potasse, en se changeant en chlorure, n'ont donné que 18,97 parties de chlorure de potassium. Cette perte de poids $(22{,}19 - 18{,}97 = 3{,}22)$ est donc la perte qu'éprouvent 100 parties de sel de varechs lorsqu'on transforme en chlorure de potassium le sulfate de potasse qu'il renferme. Ces 100 parties se trouvent ainsi ramenées

à 96,78. Il faudra donc réduire dans le rapport de 100 à 96,78 les 45 parties de chlorure de potassium et les 55 parties de sel marin, ce qui donnera 43,55 et 53,23.

Si maintenant on retranche du premier de ces nombres 43,35, les 18,97 parties de chlorure de potassium produites par la décomposition du sulfate de potasse, on trouve pour reste 24,58, nombre qui représente la quantité de chlorure de potassium qui existe réellement dans le sel de varech. Ce sel essayé présente donc la composition suivante:

Sulfate de potasse............	22,19
Chlorure de potassium........	24,58
— de sodium..........	53,23
	100,00

La méthode que nous venons d'indiquer est due à Gay-Lussac ; elle permet d'exécuter une analyse très délicate, en quelques heures, et avec une précision suffisante.

MÉTHODE DE PÉSIER POUR DOSER LA SOUDE DANS LES POTASSES DU COMMERCE.

Toutes les potasses du commerce contiennent une certaine quantité de soude. Les potasses doivent être considérées comme des mélanges en proportions variables de potasse hydratée ou carbonatée, de sulfate de potasse, de chlorure de potassium et de carbonate de soude ; elles contiennent en outre de la silice, de l'alumine, de l'acide phosphorique, de la chaux, des oxydes de fer et de manganèse qui les colorent en rouge ou en bleu.

On a donné plus haut une série de tableaux indiquant la composition des potasses du commerce (voy. p. 150, 151, 152).

Comme il peut être important dans plusieurs industries de constater la présence du carbonate de soude qui se trouve naturellement dans les potasses du commerce, ou qu'on y introduit frauduleusement, nous indiquerons un procédé qui permet de reconnaître dans une potasse moins d'un centième de sel de soude.

On pèse 2 grammes environ de la potasse à essayer, que l'on dissout dans une petite quantité d'eau et que l'on décompose par un léger excès d'acide chlorhydrique. La liqueur est versée dans une petite capsule de platine et évaporée à sec afin de chasser l'excès d'acide chlorhydrique. On reprend le résidu par l'eau, et l'on verse dans la liqueur quelques gouttes de biméta-antimoniate de potasse. Pour peu que la potasse contienne de la soude, il se forme par l'agitation un précipité de biméta-antimoniate de soude dont le poids permet d'apprécier la quantité de soude qui se trouve dans la potasse soumise à cet essai (Fremy).

Pésier a introduit dans l'industrie un nouveau procédé pour doser la soude contenue dans une potasse du commerce. Voici la description détaillée de ce

procédé et de l'instrument nécessaire pour l'effectuer et qui a reçu le nom de *notromètre*.

On prend, dans les barils, de la potasse soit en fragments, soit en poudre. On mêle ces échantillons de manière à avoir une moyenne du produit. On pèse 50 grammes de matière qu'on jette dans le flacon A (fig. 14) d'une capacité de 600 grammes environ; on les couvre approximativement de 200 grammes d'eau, et l'on agite pour aciliter la dissolution. En y ajoutant de l'acide sulfurique, il se produira une effervescence et un dépôt de sulfate de potasse.

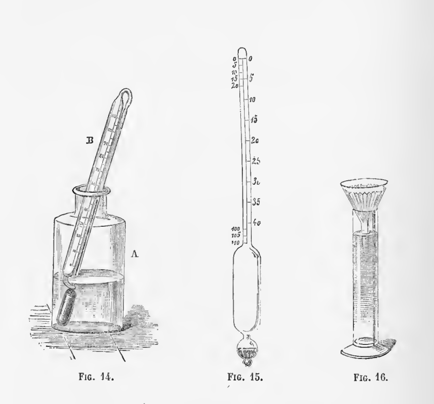


Fig. 14. Fig. 15. Fig. 16.

Quand le dégagement des gaz cessera, on ne versera plus que goutte à goutte l'acide étendu d'eau pour arriver à la neutralisation exacte de l'alcali; on saura qu'elle est atteinte lorsque la liqueur ne changera plus la couleur du papier de tournesol rouge ni celle du papier bleu. Comme la réaction produit de la chaleur et qu'il est nécessaire de ramener le liquide à la température de l'atmosphère afin de rendre l'opération plus rapide, on plonge le vase dans l'eau et on l'agite de temps en temps; on l'en retire lorsqu'un thermomètre B, introduit dans la dissolution, y marque à peu près le même degré qu'il marquait dans l'air. Si la température était descendue trop bas, la chaleur de la main suffirait pour le faire revenir au degré voulu. Après quelques minutes

de repos, on décante, on jette le liquide par parties sur un petit filtre qu'on place sur l'éprouvette C (fig. 15). Pour atteindre le niveau HI et en même temps pour entraîner le sulfate de soude encore mêlé au dépôt, on lave celui-ci, en plusieurs fois, avec une dissolution saturée de sulfate de potasse.

Dès que le volume de 300 centimètres cubes est complété, on enlève le filtre, on ferme l'orifice de l'éprouvette avec la main et on la secoue fortement pour mêler les différentes couches du liquide.

Cela fait, on saisit le natromètre (fig. 16) par son extrémité supérieure, et on le laisse s'enfoncer doucement dans la dissolution. Cet instrument porte deux échelles contiguës dont les zéros coïncident : l'une, teintée de rose (échelle des températures), indique pour chaque degré du thermomètre les points d'affleurement, dans une dissolution saturée de sulfate de potasse pur ; les divisions de l'autre (échelle sodique) indiquent les centièmes de soude. L'observation se fait sur l'échelle rose considérée comme mesure à divisions égales. Si la potasse essayée est pure, on lira sur l'échelle de gauche, au-dessous de l'élévation produite par la capillarité autour du tube, le degré de température auquel on fait l'expérience. Si, au contraire, elle contient de la soude, on trouvera quelques degrés en plus, dont le nombre, mis en regard de l'échelle sodique qui est contiguë, se transforme de l'autre côté en centièmes de soude.

Lorsque la potasse renferme beaucoup de soude, on devra former une seconde fois le volume de 300 centimètres cubes en lavant le dépôt et le filtre avec de la solution saturée de sulfate de potasse, et on ajoutera la quantité qu'indiquera le natromètre à celle qu'il aura donnée primitivement.

Pour déterminer la proportion de soude contenue dans une lessive, on peut se servir de la liqueur provenant de l'essai alcalimétrique ; il suffit, lorsqu'elle a été sursaturée, d'y laisser tomber quelques gouttes de potasse ; puis on y ajoute un excès de sulfate de potasse en poudre fine ; on remue quelques instants et on filtre presque aussitôt. Après avoir formé un volume de 300 centimètres cubes, on y plonge le natromètre, qui indique directement en kilogrammes la quantité de soude par hectolitre de lessive.

Il est facile de savoir en consultant le tableau 1 combien de degrés alcalimétriques correspondent à la quantité de soude trouvée et par suite le titre de la potasse à essayer. Cette table générale fait connaître le nombre de degrés alcalimétriques, la quantité de carbonate, de chlorure et de sulfate, correspondant à chaque centième de soude.

TABLEAU N° 1.

SOUDE TROUVÉE.	DEGRÉS ALCALIMÉTRIQUES DU COMMERCE.	CARBONATE DE SOUOE SEC.	CHLORURE DE SOOIUM.	SULFATE DE SOUDE.	SOUDE TROUVÉE.	DEGRÉS ALCALIMÉTRIQUES DU COMMERCE.	CARBONATE DE SOUDE SEC.	CHLORURE DE SODIUM.	SULFATE DE SOUDE.
1 représente.....	ou 1,57	ou 1,70	ou 1,87	ou 2,28	30 représente.....	ou 47,09	ou 51,22	ou 56,29	ou 68,46
2..............	3,14	3,41	3,75	4,56	31..............	48,65	52,92	58,17	70,74
3..............	4,71	5,12	5,63	6,84	32..............	50,22	54,63	60,05	73,02
4..............	6,28	6,83	7,50	9,13	33..............	51,79	56,34	61,92	75,31
5..............	7,85	8,53	9,38	11,41	34..............	53,66	58,05	63,80	77,59
6..............	9,42	10,24	11,26	13,69	35..............	54,93	59,75	65,67	79,85
7..............	10,99	11,95	13,13	15,97	36..............	56,50	61,46	67,55	82,15
8..............	12,55	13,66	15,01	18,25	37..............	58,07	63,17	69,43	84,44
9..............	14,12	15,36	16,89	20,54	38..............	59,64	64,88	71,30	86,72
10..............	15,69	17,07	18,76	22,82	39..............	61,21	66,58	73,18	89,00
11..............	17,26	18,78	20,64	25,10	40..............	62,78	68,29	75,06	91,28
12..............	18,83	20,49	22,52	27,38	41..............	64,35	70,00	76,93	93,56
13..............	26,40	22,19	24,39	29,66	42..............	65,92	71,70	78,81	95,85
14..............	21,97	23,90	26,27	31,95	43..............	67,49	73,41	80,69	98,13
15..............	23,53	25,61	28,15	34,23	44..............	69,06	75,12	82,56	100,41
16..............	25,11	27,32	30,03	36,51	45..............	70,63	76,83	84,44	
17..............	26,68	29,02	31,91	38,79	46..............	72,20	78,53	86,32	
18..............	28,25	30,73	33,77	41,08	47..............	73,77	80,24	88,19	
19..............	29,82	32,44	35,65	43,36	48..............	75,34	81,95	90,07	
20..............	31,39	34,14	37,53	45,64	49..............	76,91	83,66	91,95	
21..............	32,96	35,85	39,40	47,92	50..............	78,68	85,36	93,82	
22..............	34,53	37,57	41,38	50,20	51..............	80,05	87,07	95,70	
23..............	36,10	39,27	43,16	52,49	52..............	81,62	88,78	97,58	
24..............	37,67	40,97	45,03	54,77	53..............	83,19	90,49	99,45	
25..............	39,24	42,68	46,91	57,05	54..............	84,76	92,19		
26..............	40,81	44,39	48,79	59,33	55..............	86,33	93,90		
27..............	42,38	46,09	50,66	61,63	56..............	87,89	95,61		
28..............	43,95	47,80	52,54	63,90	57..............	89,46	97,31		
29..............	45,52	49,51	54,42	66,18	58..............	91,03	99,02		

TABLEAU N° 2.

DEGRÉS ALCALIMÉTRIQUES.	CARBONATE DE POTASSE.	DEGRÉS ALCALIMÉTRIQUES.	CARBONATE DE POTASSE.	DEGRÉS ALCALIMÉTRIQUES.	CARBONATE DE POTASSE.
1 représente..	1,41	25 représente..	35,26	49 représente..	69,11
2...........	2,82	26...........	36.67	50...........	70,52
3...........	4,23	27...........	38,08	51...........	71,93
4...........	5,64	28...........	39,49	52...........	73,34
5...........	7,05	29...........	40,90	53...........	74,75
6...........	8,46	30...........	42,31	54...........	76,16
7...........	9,87	31...........	43,72	55...........	77,57
8...........	11,28	32...........	45,13	56...........	78,98
9...........	12,69	33...........	46,54	57...........	80,39
10..........	14,10	34...........	47,95	58...........	81,80
11...........	15,51	35...........	49,36	59...........	83,21
12...........	16,92	36...........	50,77	60...........	84,62
13...........	18,83	37...........	52,18	61...........	86,03
14...........	19,74	38...........	53,59	62...........	87,44
15...........	21,15	39...........	55,00	63...........	88,85
16...........	22,56	40...........	56,41	64...........	90,26
17...........	23,97	41...........	57,82	65...........	91,67
18...........	25,38	42...........	59,23	66...........	93,08
19...........	26,79	43...........	60,65	67...........	94,49
20...........	28,21	44...........	62,06	68...........	95,90
21...........	29,62	45...........	63,47	69...........	97,31
22...........	31,03	46...........	64,88	70...........	98,73
23...........	32,44	47...........	66,29	71...........	100,13
24...........	38,85	48...........	67,70		

Lorsqu'en opérant, par exemple, sur 50 grammes d'alcali, dont le titre a été reconnu de 60 degrés, on a trouvé 0,08 de soude, on saura par la table n° 1 combien cette quantité représentera de chlorure, de sulfate ou de carbonate. En regard des 8 centièmes trouvés, on voit que cette quantité de soude titre 12,55 à l'alcalimètre et provient de 13,66 de carbonate de soude, ou de 15,01 de chlorure de sodium, ou de 18,25 de sulfate de soude, ce qui indique que la matière essayée contient cette proportion de l'un ou de l'autre de ces sels en 100 parties.

Pour connaître la quantité de potasse contenue dans l'échantillon, il suffira de retrancher 12,55 des 60 degrés trouvés. La différence 47,5 représente les degrés alcalimétriques correspondant à la potasse. La table n° 2 montre que ces 47°,5 peuvent être produits par 66,995 de carbonate de potasse; en effet, 47 représentent 66,29 de carbonate de potasse, et les cinq dixièmes de degré, 0,715. La somme de 66,29 et de 0,715 donne bien 66,995.

DOSAGE DE LA POTASSE DANS L'ANALYSE QUANTITATIVE.

DOSAGE A L'ÉTAT DE SULFATE DE POTASSE.

Si la potasse est à l'état de sulfate dans une dissolution, il suffit d'évaporer cette dissolution, de calciner et de peser le résidu. Mais, quand la potasse est combinée à un acide que l'acide sulfurique déplace, on décompose cette combinaison saline par l'acide sulfurique, en évitant d'en mettre un trop grand excès, qu'il est ensuite très difficile de chasser sans éprouver des pertes. La dissolution est évaporée au bain-marie dans une grande capsule en platine, à moins que la liqueur ne contienne à la fois des acides chlorhydrique et azotique ; dans ce cas, l'évaporation doit être faite dans une capsule de porcelaine. La masse desséchée, qu'abandonne la liqueur par l'évaporation, est enlevée à l'aide d'une spatule de platine et introduite dans un creuset de platine taré. Le sulfate de potasse, avant d'être soumis à la calcination, doit être maintenu pendant assez longtemps à une température qui ne dépasse que légèrement le point d'ébullition de l'eau.

Lorsque l'acide sulfurique se trouve en excès dans la dissolution, il reste du bisulfate de potasse. Pour transformer complètement ce sel acide en sulfate neutre, il faut le calciner légèrement, introduire dans le creuset refroidi un petit morceau de carbonate d'ammoniaque bien sec, puis exposer graduellement le creuset à une température rouge intense. Cette opération doit être répétée jusqu'à ce que le poids du creuset soit invariable après deux calcinations et deux pesées successives (Berzelius). Il arrive souvent que le sulfate de potasse, traité par l'eau, ne se dissout pas entièrement et laisse un résidu de platine ; il faut alors recueillir ce résidu sur un filtre, le laver, le peser, retrancher le poids obtenu de celui du sulfate, et s'assurer si le poids du creuset de platine dans lequel le dosage a eu lieu est bien resté le même.

Quand on a affaire à un acide organique, on carbonise le sel dans un creuset de platine, à la température la moins élevée possible ; après refroidissement, on met dans le creuset quelques cristaux de sulfate d'ammoniaque pur, on rassemble la masse charbonneuse avec un peu d'eau, qu'on chasse par évaporation en chauffant le creuset par le haut, puis on volatilise le carbonate d'ammoniaque formé et enfin l'excès de sulfate d'ammoniaque en chauffant le fond. Si le charbon n'est pas complètement brûlé, on ajoute un peu d'azotate d'ammoniaque pour incinérer tout le charbon.

Le dosage de la potasse à l'état de sulfate donne des résultats très exacts ; c'est celui qu'on doit toujours employer de préférence.

DOSAGE A L'ÉTAT D'AZOTATE DE POTASSE.

Lorsqu'une liqueur contient de l'azotate de potasse ou un sel de potasse décomposable par l'acide azotique, on peut déterminer la quantité de sel qui se

trouve en dissolution, en évaporant au bain-marie et calcinant le résidu à une température qui doit dépasser à peine celle du point d'ébullition de l'eau. En effet, si l'azotate de potasse était chauffé jusqu'à son point de fusion, il dégagerait de l'oxygène et se transformerait en azotite ; aussi est-il préférable de décomposer l'azotate de potasse par l'acide sulfurique, après l'avoir pesé et calciné en présence d'une petite quantité de carbonate d'ammoniaque pour chasser l'excès d'acide. L'azotate de potasse peut également être transformé en sulfate au moyen du sulfate d'ammoniaque.

DOSAGE A L'ÉTAT DE CHLORURE DE POTASSIUM.

Cette méthode sert à doser soit les liqueurs contenant du chlorure de potassium, soit l'azotate et le carbonate de potasse qu'on transforme en chlorure : le premier, en le chauffant à plusieurs reprises avec du chlorhydrate d'ammoniaque jusqu'à ce que son poids ne change plus ; le second, en traitant par l'acide chlorhydrique la liqueur qui contient le carbonate de potasse ou le résidu qu'elle abandonne par l'évaporation. Dans tous les cas, il est nécessaire d'ajouter l'acide par petites portions pour éviter des pertes. Le chlorure de potassium doit être calciné avec beaucoup de précautions dans un creuset de platine exactement fermé, car, si le chlorure était exposé à un courant d'air, il s'en volatiliserait une quantité appréciable.

DOSAGE A L'ÉTAT DE CHLORURE DOUBLE DE POTASSIUM ET DE PLATINE.

Cette méthode peut être employée toutes les fois que le sel de potasse à analyser est formé par un acide soluble dans l'alcool. Le sel de potasse en dissolution concentrée est traité par une dissolution de chlorure de platine qui, dans ce cas, produit immédiatement un précipité cristallin ; lorsque la dissolution est étendue, le précipité ne se forme qu'au bout d'un certain temps. On évapore la liqueur à siccité et on reprend le résidu par de l'alcool mélangé à 1/6 d'éther. Le chlorure double de platine et de potassium est tout à fait soluble dans ce mélange. On le recueille sur un filtre taré et on le lave avec de l'alcool éthéré, puis on le dessèche à 100 degrés jusqu'à ce que son poids reste invariable. Le poids du chlorure de platine et de potassium ($PtCl^2,KCl$), multiplié par 0,1602, donne celui du potassium.

Le lavage du résidu avec le mélange d'alcool et d'éther peut être remplacé par un lavage fait avec une dissolution de chlorure double de platine et de potassium saturée à la température ordinaire ; on termine également par un lavage à l'alcool (Péligot).

Si le précipité de chlorure double de platine et de potassium est seulement de quelques centigrammes, au lieu de peser directement le chlorure double, on introduit le filtre dans un creuset de platine muni de son couvercle, et on

le chauffe doucement pour que le filtre soit détruit lentement et que le sel soit décomposé sans projection. Lorsque la calcination est terminée et le filtre parfaitement incinéré, le résidu est traité par de l'eau distillée qui dissout le chlorure de potassium et laisse un résidu de platine très divisé. Ce résidu est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus troublée par une dissolution d'azotate d'argent. Si la dissolution du chlorure double avait été incomplète, il serait facile de le reconnaître à la coloration jaune que prendrait la dissolution de chlorure de potassium. Le précipité métallique est recueilli, calciné dans un creuset et pesé ; son poids multiplié par 0,3968 indique celui du potassium. Il faut éviter, dans le dosage de la potasse par cette méthode, la présence de sels ammoniacaux dans les liqueurs et même celle de l'ammoniaque dans le laboratoire, le chlorure de platine produisant également avec cette base un sel insoluble. La potasse en combinaison avec l'iode peut être dosée à l'état de chlorure double de platine et de potassium, en ayant soin préalablement de déplacer l'iode par un courant de chlore.

MM. Corenwinder et Contamine ont modifié de la façon suivante le dosage de la potasse par le chlorure de platine :

La liqueur franchement acidulée par l'acide chlorhydrique est additionnée d'un excès de bichlorure de platine et chauffée à 100 degrés, puis évaporée à consistance pâteuse. Le chloroplatinate refroidi est mis à digérer pendant quelques heures avec un mélange d'alcool et d'éther, puis jeté sur un filtre et lavé complétement à l'alcool éthéré.

On dissout ensuite le chloroplatinate du filtre à l'aide du jet de la pissette à eau bouillante. La dissolution chaude de chloroplatinate est reçue dans une capsule de porcelaine. On porte la liqueur à l'ébullition et l'on y verse goutte à goutte une solution de formiate de soude. Une réaction violente se produit, et donne lieu à des projections; aussi les auteurs conseillent-ils de procéder à l'opération en sens inverse, c'est-à-dire de verser peu à peu le chloroplatinate dans la solution bouillante de formiate.

Le terme de la réaction est annoncé par la décoloration du liquide. Le platine se sépare à l'état de poudre noire. On chauffe encore quelque temps, puis on décante le liquide; on amène tout le platine sur un filtre et on le livre d'abord à l'eau acidulée puis à l'eau bouillante. On sèche le filtre, on calcine et l'on pèse le platine.

Cette méthode permet de doser rapidement la potasse dans les salins. Toutes les substances étrangères, silice, phosphate ou sulfate de soude, etc., sont éliminées, qu'elles soient solubles ou non dans l'alcool.

DOSAGE A L'ÉTAT DE PERCHLORATE DE POTASSE.

L'acide perchlorique, possédant la propriété de former dans les sels de potasse un précipité peu soluble, peut être employé pour doser cet alcali en opérant de la manière suivante : On ajoute de l'acide perchlorique à la dissolution du sel de potasse, il se forme un précipité ; la liqueur surnageante et le précipité sont évaporés à siccité, le résidu est lavé avec de l'alcool, desséché

et soumis à une calcination ménagée qui le transforme en chlorure de potassium dont le poids sert à calculer celui de la potasse.

Ce mode de dosage est recommandé par M. Schlœsing pour les analyses des matières agricoles ; il permet en effet de doser directement la potasse dans les sels et engrais, sans séparation préalable des bases alcalines et alcalino-terreuses.

On a proposé d'autres méthodes de dosage à l'état d'hydrofluosilicate ou de carbonate de potasse, mais elles sont peu exactes et rarement employées. Nous n'y insisterons pas.

BIBLIOGRAPHIE

POTASSIUM ET ALLIAGES.

BAUMHAUER. — *Journ. fur prakt. Chimie*, CII, 123, 361.
BÉCHAMP. — *Comptes rendus*, LXII, 1034.
BERTHELOT. — *Ann. de chim. et de phys.* (5), IV, 445, 460, 488, 534; (5), XVIII, 433 et 442.
B ERZELIUS. — *Traité de chimie*, traduit par MM. Hœfer et Eslinger, t. II.
BUNSEN. — *Ann. der pharm.*, CXXV, 368.
COVENWINDER. — *Comptes rendus*, LX, 154.
CURAUDEU. — *Annales de physique et de chimie*, LXVI, 97.
DAVY. — Mémoire lu à la Société royale de Londres le 9 novembre 1807. Extrait du Dictionnaire de Wurtz (*Bibl. brit., sciences et arts*), XXXIX, 19.
DEBRAY. — *Comptes rendus*, LXXXVIII, 1340.
DELESSE. — *Comptes rendus*, XVIII, 944.
DEVILLE (Charles). — *Comptes rendus*, XIX, 46.
DITTMAR et DEWAR. — *Chemical News*, XXVII, 121, 1873.
DOLBEAR. — *Chem. News*, XXVI, 33.
DONNY et MARESKA. — *Annales de chimie et de physique* (3), XXXV, 147.
DUMAS. — *Traité de chimie*, t. II.
GAY-LUSSAC et THÉNARD. — *Recherches phys. chim.*, I, 74 à 126.
GRUNER. — *Comptes rendus*, LXXX, 559.
JOULLIN. — *Bulletin de la Société chimique*, VI, 179, 358.
KERN. — *Deut. Gesell. Berl.*, VI, 1208.
KOLB et SCHMITT. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CXIX, 251. — Nouvelle série, XLIII, 1861.
LECOQ DE BOISBAUDRAN. — *Spectres lumineux.*
LINNEMANN. — *Journ. für praktische Chemie*, LXXV, 128; LXXIII, 415.
LOCKYER. — *Lond. R. Soc. Proct.*, XXII, 374.
LONG. — *Journal of the chemical Society*, XIII, 122.
LUPTON. — *Chemical News*, XXXIV, 202.
MAUMENÉ et ROGELET. — *Répert. chim. appliq.*, II, 134.
— *Bullet. Soc. de chimie*, IV, 329.
PELOUZE et FREMY. — *Chimie inorganique*, t. II.
PETRIE. — *Inst.*, 1850, 365.
PLEYSCH. — *Zeitschrift für Phys. und verw. Wissenschaft*, 1834, III, 1.
— *Journ. für prakt. Chemie*, XXXI, 45.
QUINCKE. — *Pogg. Ann.*, CXXXV, 642.
REDTENBACHER. — *Journal für praktische Chemie*, XCIV, 442.
REGNAULT. — *Extrait de l'Essai de mécanique chimique* de Berthelot, I, 473. *Ann. de chim. et de phys.* (3), XLVI, 257.
RIETH. — *Deut. Gesell. Berlin.*, IV, 807.
ROSCOE et SCHUSTER. — *Chemical News*, XXIX, 268, 1874.

SAUERWIN. — *Polytechn. Centralblatt.*, 1863 (1598).
SCATTERGOOD. — *Chemical News*, août 1864, n° 246, 877.
SCHAFHAUTL. — *Ann. der Chimie und Pharm.*, LI, 256.
SCHOENE. — *Zeitschrift für analytische Chemie*, VIII, 380.
SCHWARTZ. — *Dingter's Polyt. Journ.*, CCXIX, 345.
SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *De la dissociation* (Mémoire lu à l'Académie des sciences, séance du 23 novembre 1857).
SMITHSON TEUNANT. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, XCIII, 291.
TROOST et HAUTEFEUILLE. — *Comptes rendus*, LXXVIII, 807, 968.
VAGNER (Richard). — *Bulletin de la Société chimique*, 1865, III, 463.
VANKLYN. — *Annalen der Chemie und Pharm.*, CVIII, 67. — Nouv. série, XXXII.
VAUQUELIN. — *Annales de chimie et de physique*, LXXXV, 329.
VOGEL. — *Chem. Centralblatt.*, 1873, 418.
WEYL. — *Gmelin Handbuch der Chemie*, II, 9.
WINKLER. — *Journal für prakt. Chemie*, XCI, 193.
WOLF et DIACON. — *Comptes rendus*, LX, 334.
WURTZ. — *Dictionnaire de chimie*, t. II, 2e partie.

OXYDES DE POTASSIUM.

BERTHELOT. — *Bulletin de la Soc. chim.*, XIX, 534-536; *Essai de mécanique chimique*, t. I; — *Ann. de chim. et de phys.* (5), XV, 185 et XVI, 45.
BERZELIUS. — *Traité de chimie*, t. II.
BERETER. — *Zeitschrift für Chemie*, nouvelle série, II, 680.
BRODIE. — *Roy. Soc. Proct.*, XII, 299.
BUSSY. — *Journ. pharm.*, VIII, 266.
CRELL. — *Ann. de chim. et de phys.*, 1786, II, 211.
DALTON. — *Syst.*, II, 293.
DAVY. — *Trans. Phil.* pour 1810, p. 33 et 34.
DUMAS. — *Traité de chimie*, t. II.
FRÉSÉNIUS. — *Traité d'analyse chimique qualitative*, 59.
GAY-LUSSAC et THÉNARD. — *Recherches physico-chimiques*, t. I, p. 175 et suivantes.
GERLACH. — *Annal. Zeitsch.*, VIII, 279.
GEUTHER. — *Ann. Pharm.*, XCVII, 233.
GMELIN. — *Handbuch der Chemie*, II, 10, 1er fas.
GRAFT. — *Pharm. Viert.*, IV, 65.
HARMAY. — *Journal of the chemical Society*, XI, 815.
HUMMERL. — *Comptes rendus*, XC, 694.
HUNTER. — *Lond. Journ. of Arts*, 1866, 222.
LARE. — *Deuts. Gesell. Berlin*, III, 41.
LIEBIG. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, I, 124; *Pogg. Ann.*, XXIV, 365.
LOWITZ. — *Crell. Ann.*, 1896, I, 306.
LUPTON. — *Chemical News*, XXXIV, 202.
MITSCHERLICH. — *Lehrb.*, II, 15.
MOHR. — *Annalen der Pharmacie*, XXIII, 338.
PELOUZE et FREMY. — *Traité de chimie*, t. II.
POLLUCCI. — *Deutsch. Gesells Berlin*, V, 1054.
RAOULT. — *Comptes rendus*, LXXVII, 1078; *Ann. de chim. et de phys.* (5), 1, 262.
RIEGEL. — *N. Jahr. Pharm.*, III, 373.
RUDORFF. — *Pogg. Ann.*, CXIV, 77; CXVI, 55.
SCHIFF. — *Ann. Pharm.*, CVII, 300.
SCHOENBEIN. — *Journal für praktische Chemie*, LXXVII, 263.
SCHOENE. — *Liebigs Annalen*, CXCVI, 239 à 259.
SCHUBERT. — *Journ. für prakt. Chem.*, XXVI, 117.
SCHULZE. — *Chem. Cent.*, 1861, 5.
TUMMERMANN. — *N. Tr.*, XVIII, 25.
VERNON-HARCOURT. — *Quarterly Journal of the chem. Soc.*, XV, 276 (1861).
WAGNER. — *Moniteur scientifique de Quenesville*, 1869, 252.
WALTER. — *Pogg. Ann.*, XXXIX, 192.
WATSON. — *Phil. Mag.*, III, 314.
WOEHLER. — *Ann. der Chemie und Pharmacie*, LXXXVII, 373.
WURTZ. — *Dictionnaire de chimie*, t. II.

CHLORURES DE POTASSIUM.

Berthelot. — *Essai de mécanique chimique*, t. I; *Comptes rendus*, LXXVI, 1111; *Ann. de chim. et phys.* (5), XXII, 464 et XXIX, 198.
Berzelius. — *Traité de chimie*, t. II.
De Coppet. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), XXIV, 50, et (5), XXX, 411.
Filhol. — *Journ. pharm.*, XXV, 433, 506.
Gay-Lussac. — *Annales de chimie et de physique* (2), I, 157; XI, 296.
Gerardin. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), V, 139, 319.
Gmelin-Kraut's. — *Handbuch der Chemie*, II, 1er fasc., LXXV.
Karsten. — *Philos. der Chem. Berlin*, 1843, 85.
Kremers. — *Pogg. Ann.*, XCII, 62.
Gehrlach. — *Jahresbericht*, 1859, p. 39.
Marignac. — *Annales de physique et de chimie*, VIII, 412.
Mulder. — *Scheikund. Verhand.*, 1864, 39.
Nicholson. — *Zeitschrift für praktische Chemie*, XIII, 149.
Nordenskjold. — *Pogg. Ann.*, CXXXVI, 315.
Day-Page et Keightley. — *Journal of the chemical Society*, X, 566.
Pelouze et Fremy. — *Traité de chimie*, t. II.
Philipps. — *Zeitschrift für praktische Chemie*, XIII, 149.
Rose (H.). — *Poggendorf's Annalen*, CXX, 1; XXVIII, 120.
Rudorff. — *Pogg. Ann.*, CXIV, 63; *Deust. Gesell. Berlin*, II, 68.
Schiff. — *Ann. pharm.*, CVIII, 326; CXXVI, 167.
Schultz. — *Deuts. Gesell. Berlin*, IV, 113.
Stolba. — *Journ. für prakt. Chemie*, XCVII.
Vauquelin. — *Annales de chimie et de physique*, XC, 260.
Vogel. — *Schw.*, XXI, 71.
Weyl. — *Pogg. Ann.*, CXXIII, 362.
Williamson. — *Chem. soc. Qu.*, X, 97.

BROMURES DE POTASSIUM.

Berthelot. — *Ann. de chim. et phys.* (5), XV, 185; XVI, 442; XXI, 380.
Berthelot et Thomsen. — *Essai de mécanique chimique de Berlhelot*, t. I.
Berzelius. — *Traité de chimie*, t. III.
De Coppet. — *Ann. de chim. et phys.* (5), XXX, 411.
Dilsee. — *Arch. pharm.* (2), XLIX, 272.
Falières. — *Pharm. Journ. Trans.* (3), XIX, 541; *Arch. pharm.* (3), I, 68.
Faust. — *Arch. pharm.* (2), CXXXI, 216; *J. B.*, 1866, 175.
Gerlach. — *Ann. Zeitsch.*, VIII, 265.
Gmelin-Kraut's. — *Handbuch der Chemie*, II, 1er fas., 60.
Hempel. — *Ann. der Chemie und Pharm.*, CVII, 160.
Henry. — *Journ. pharm.*, XV, 54.
Klein. — *Ann. pharm.*, CXXVIII, 239.
Kremers. — *Pogg. Ann.*, XXV, 119; XCVI, 63; CV, 360.
Lœvig. — Voy. *Gmelin Handbuch der Chemie.*
Marbach. — *Jahresbericht für*, 1855, 145.
Marignac. — *Annales de physique et de chimie* (5), VIII, 412.
Marx. — *Schw.*, XLIX, 103, 249.
Mertz et Weih. — *Deutsch. Gesell. Berlin*, VI, 1518.
Payen. — *Bulletin de la Société chimique*, V, 274.
Pelouze et Fremy. — *Traité de chimie*, t. II.
Quincke. — *Pogg. Ann.*, CXXXVIII, 141.
Regnault. — *Essai de mécanique chimique de Berthelot*, t. I, 48
Rudorff. — *Pogg. Ann.*, CXVI, 55.
Spas. — *Atomgew. und Prop.*, 334.
Topsoe et Christiansen. — *Ann. Chim. Phys.* (5), I, 5.

IODURES DE POTASSIUM.

ALLARY et J. PELLIEUX. — *Bullet. Soc. chimique*, XXXIV, 2.
BATTANDIER. — *Journal de pharmacie et de chimie* (4), XXIV, 214.
BAUDRIMONT. — *Comptes rendus*, LI, 827.
BAUP. — *Journ. pharm.*, IX, 37 et 122.
BÉCHAMP. — *Arch. pharm.* (2), XCVII, 49.
BERTHELOT. — *Bulletin de la Société chimique*, XXXIII, 249; *Ann. de chim. et phys.* (5), XV, 185, et XXI, 380.
BERZELIUS. — *Traité de chimie*, t. III.
BRANDES et SCHRADER. — *Br. Arch.*, XVI, 103.
BRODIE. — *Poggendorf's Annalen*, CXX, 296.
CAILLOT. — *Journ. pharm.*, VIII, 473.
DE COPPET. — *Ann. de chim. et phys.* (5), XXX, 411.
DIESEL. — *Arch. pharm.* (2), XLIX, 272.
DOSSIOS et WEITH. — *Zeitsch. Chem.* (2), V, 379.
DUFLOS. — *Berl. Jahrb.*, XXVIII (2), 211.
EMMET. — *Sill. Anner. J.*, XVIII, 58.
ENGLER et NASSE. — *Ann. pharm.*, CLIV, 215.
ERLENMEYER. — *Zeitsch. der chem.*, 1861, 544.
FAU. — *Journ. pharm.*, XI, 403.
FREUNDT. — *Pharm. Cent.*, 1843, 845.
GAY-LUSSAC. — *Annales de chimie et de physique*, XCI, 5.
GERARDIN. — *Ann. chim. et phys.* (4), V, 145.
GERLACH. — *Anal. Zeits.*, VIII, 285.
GIRAULT. — *Journ. pharm.*, XXVII, 390.
GMELIN-KRAUT'S. — *Handbuch. der Chem.*, II, 1er liv., 57.
GUYARD (Ant.). — *Bullet. Soc. chim.*, XXXI, 297.
HANNAY. — *Journal of the chemical Society*, XI, 815.
HEMPEL. — *Ann. der Chemie und Pharm.*, CVII, 100.
HENRY. — *Journ. pharm.*, XII, 406; XVIII, 345.
HERMANN et WENDT. — *Repert.*, XLIV, 117 et 122.
HESSE. — *Chem. ant.*, 1862, 174; *Jahresbericht*, 1862, 71.
HEUSLER. — *Dus.* (2), XCIII, 149.
HOUZEAU. — *Comptes rendus*, LXVI, 44 (1868).
JŒRGENSEN. — *Journ. für prakt. Chemie*, décembre 1870 (2), II, 347.
— *Zeitschrift für Chemie*, VIII, 403 (1871).
KREMERS. — *Poggend. Ann.*, CVIII, 115; *Jahresb.*, 1869, 49.
JOHNSON. — *Chemical News*, XXXIV, 222.
— *Journ. of the chemical Society*, 1877, 249.
LANGBEIN. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, VII, 765, 1874, n° 10.
LEROYER et DUMAS. — *Gilb.*, LXVIII, 241.
LIEBIG. — *Ann. der Chemie und Pharm.*, CXXI, 222, 339; *Jahr.*, 1862, 71.
LŒW. — *Zeit. der Chem.* (2). V, 625.
MARIGNAC. — *Annales de physique et de chimie* (5), VIII, 410.
MOHR. — *Ann. der Chemie und Pharm.*, CV, 57; *Jahr. der Chem.*, 1861, 139.
MULDER. — *Scheikund. Verhandel*, Rotterdam, 1864, 162.
PAYEN. — *Chimie industrielle*, I, 498.
PELOUZE et FREMY. — *Traité de chimie*, t. II.
PETTENKOFER. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXI, 225; *Jahr.*, 1862, 70.
PETTERSON. — *Anal. Zeits.*, IX, 362.
QUINCKE. — *Pogg. Ann.*, CXXXVI, 276; CXVI, 55.
REGNAULT. — *Essai de mécanique chimique de Berthelot*, t. I
REIMAN. — *Mag. Pharm.*, XXIII, 89.
ROSE. — *Poggend. Ann.*, XXXVIII, 121.
RUDORFF. — *Pogg. Ann.*, CXXXVI, 276; CXVI, 55.
SCHINDLER. — *Mag. Pharm.*, XXIII, 100; XXV, 55.
SCHŒNBEIN. — *Ueber chemische Berungw. Baseler. Abhandlungen.*, I, 4e série, 467; II. 4e série, 420; *Journ. für prakt Chem.*, LVI, 359.
SCHŒNE. — *Liebigs Annalen.*
SEMENTIN. — *Schw.*, XLI, 164.

SÉRULLAS. — *Journ. pharm.*, XIV, 19 et 55; *Ann. chim. phys.*, XX, 163.
SQUIRE. — *Pharm. Journ.* (2), III, 548; *Chem. Central.*, 1862, 606.
SONSTADT. — Brevet anglais, 10 avril 1872. Extrait du *Bulletin de la Soc. chim; Chem. News*, XXVI, 183.
STILLINGFLEET et JOHNSON. — *Journal of the chemical Society*, déc. 1878.
TADDEI. — *Journ. pharm.*, X, 179.
THOMSEN. — *Essai de mécanique chimique de Berthelot*, t. I.
TOPSOE et CHRISTIANSEN. — *Ann. chim. et phys.* (5), I, 5.
TURNER. — *Edinb. med. J.*, LXXIV, 20; *Berzel. J. B.*, VII, 148.
VAUQUELIN. — *Annales de chimie et de physique*, XC, 242.
VIDAU. — *Journal de pharmacie et de chimie*, 1874.
VOGEL. — *Journ. für prakt. Chem.*, XXII, 144.
WAGNER. — *Technic. Jahresbericht* (1862), 240.
WARINGTON. — *Chem. Soc. Qua.*, V, 135.
WELTZIEN. — *Bulletin de la Soc. chim.*, V, 267; *Ann. pharm.*, CXXXVIII, 134.
WITTSTEIN. — *Pharm. Vierteljah.*, X, 596; *Jahber.*, 1861, 140.
WITTSTOCK. — *Pogg. Ann.*, LV, 428.
WOLDINI. — *Comptes rendus*, XLIX, 306.

FLUORURES DE POTASSIUM.

BERTHELOT. — *Essai de mécanique chimique*, t. I.
BERTHELOT et GUNTZ. — *Ann. de chim. et phys.* (6), I, 355 et 362.
BERZELIUS. — *Traité de chimie*, t. III; *Pogg. Ann.*, II, 218.
BŒDEKER. — *Jahresbericht*, 1860, 17.
BORODINE. — *Nuovo Cimento*, XV, 305 (1862); *Comptes rendus*, XLV, 553.
BOTHE. — *Hofmann's Ber über die ent. der chem. Ind.*, I, 318.
BRIEGLEB. — *Ann. pharm.*, XCVII, 109.
FAVRE. — *Comptes rendus.* L, 1150 (1860).
FREMY. — *Annales de chimie et de phys.*, XLVII, 5.
GAY-LUSSAC et THÉNARD. — *Rech. phys. chim.*, II, 48.
GIBBS. — *Sill. Amer. J.* (2), XXXVII, 355; *Jahresbericht*, 1864, 684.
GMELIN-KRAUT'S. — *Handbuch der Chem.*, II (1er liv.), 84; 2e liv., 781.
GORE. — *Chem. Soc.* (2), VII, 372; *Jah. Ber.*, 1869, 225.
GUNTZ. — *Comptes rendus*, XCVI, 1659; XCVII, 256, 1483, 1558; XCVIII, 301.
HÖGBROM. — *Bullet. Soc., chim.* XXXV, 60.
MARIGNAC. — *Arch. des sciences de la Bibliothèque de Gen.*, janvier 1867.
PELOUZE et FREMY. — *Traité de chimie*, t. II.
ROSE. — *Pogg. Ann.*, LXXX, 276.
SÉNARMONT. — *Rammetsberg's Neueste Forschungen* (1857), 13.
SCHIFF. — *Ann. de pharm.*, Supplém. V, 175.
SCHIFF et BÈCHI. — *Ann. de pharm.*, Supplém. IV, 32.
STOLBA. — *Chemisches Centralblatt.*, III, 395.
— *Zeitschfrit für analytische Chemie*, XIV, 339; *Jahresb.*, 1857, 129; *Journ. für prak. Chem.*, CII, 2; CIII, 393.
STROMEYER. — *Ann. pharm.*, C, 82; *Jahresb.*, 1856, 722.
ULLIK. — *Wien. Acad. Berichte*, LII (2), 115; *Jahr.* 1865, 186.

SULFURES DE POTASSIUM.

BAUDRIMONT. — *Ann. de phys. et de chimie* (4), XI, 19.
BAUER. — *Journal für praktische Chemie*, LXXV, 246.
BERTHELOT. — *Essai de mécanique chimique*, I (passim).
BERTHIER. — *Ann. phys. et chim.*, XXII, 233.
BERZELIUS. — *Traité de chimie*, II et III; *Pogg. Ann.*, VI, 438.
BUNGE. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, III, 911; 1878, n° 17.
DRECHSEL. — *Journ. für prakt. Chemie* (2), IV, 20; *Chem. Cent.*, 1871, 682.
FAVRE. — *Comptes rendus*, XXIX, 729.
— *Annales de chimie et de physique* (3), XL, 293.

Fordos et Gélis. — *Comptes rendus*, XXIII, 211.
Gay-Lussac et Thénard. — *Recherches physico-chimiques*, I, 185.
— *Annales de chimie et de physique* (1), CXV, 165; (2), XIV, 363; (3), XVIII, 86.
Gernez. — *Comptes rendus*, LXIV, 606.
Gmelin-Kraut's. — *Hand. der Chem.*, II, 33.
Jacquemin et Voselmann. — *Comptes rendus*, XLIX, 541 ; 1859.
Kemper. — *Arch. pharm.* (3), I, 479.
Muller (W.). — *Pogg. Annal.*, CXXVII, 404.
— *Zeitschrift für Chem.*, nouvelle série, II, 267.
Pelouze et Fremy. — *Traité de chimie*, II.
Priwoznik. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXIV, 29.
Regnault. — *Ann. de chim. et de phys.*, LXII, 386.
Rose. — *Poggendorf's Annalen*, LV, 533; XVII, 327.
Thomsen. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), V, 247.
Sabatier. — *Comptes rendus*, XC, 1557 ; CXXXIX, 43.
Schoen. — *Anal. Zeitsch.*, VIII, 51 et 52.
Schœne. — *Zeitschrift für Chemie*, nouvelle série, III, 371 ; dissert. *über Verleind der Schwefels mit den alkalimet. Berl.*, 1867, 18; *Pogg. Ann.*, CXXXI, 380; *Jahr. der Chemie für* 1867, 187.
Stammer. — *Pogg. Ann.*, LXXXII, 135; *Jahresbericht der Chem. für* 1851, 307.
Vauquelin. — *Ann. chim. phys.*, VI, 25.
Vincent. — *Comptes rendus*, LXXXIV, 701.
Wittstock. — *Pogg. Ann.*, LV, 536.
Wurtz. — *Dictionnaire de chimie*, II.

SULFOCARBONATE DE POTASSE.

Berzelius. — *Traité de chimie*, III; *Pogg. Ann.*, VI, 450.
Braum. — *Zeitschrift für analytische Chemie*, VII, 345.
Mermet. — *Bulletin de la Soc. chimique*, XXVI, 120.
Vincent. — *Comptes rendus*, LXXXIV, 701.

SÉLÉNIURES, TELLURURES, ARSÉNIURES, PHOSPHURES DE POTASSIUM.

Berzelius. — *Traité de chimie*, II.
Fremy. — *Traité de chimie*, II.
Gay-Lussac. — *Annales de chimie et de physique*, LXXXV, 206.
Gay-Lussac et Thénard. — *Recherches physico-chimiques*, I.
Rose (H.). — *Poggend. Annalen*, XII, 547.

AZOTATE DE POTASSE.

Berthelot. — *Essai de mecanique chimique*, I, 389.
De Coppet. — *Ann. de chim. et phys.* (4), XXIII, 366; XXV, 502.
Ditte. — *Annales de chimie et de physique.* (5), XVIII, 323.
Favre. — *Comptes rendus*, L, 1150.
Frankenheim. — *Poggendorf's Annalen.* XCII, 354.
Gay-Lussac. — *Ann. chim. et phys.*, XI, 314.
Gerardin. — *Ann. chim, et phys.* (4), V, 150.
Gerlach. — *An. Zeit.*, VIII, 286.
Gladstone et A. Tribe. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, XI, 400, 717.
Gmelin-Kraut's. — *Handbuch der Chem.*, 11 (1), 90.
Graham. — *Annales de chimie et de physique* (3), VIII, 151 ; XIII, 188.
Grassi. — *Journ. de pharm.* (3), XI, 184.
Hauer. — *Journ. für prakt. Chem.*, XCVIII, 149.
Karsten. — *Philos. der Chem.*, Berl., 1843, 277, 85.

Kopp. — *Pogg. Ann.*, LXXV, 98; *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXVI, 362; *Jahr. der Chem für* 1864, 49.
Kremers. — *Pogg. Ann.*, XCV, 110; XCVI, 62.
Lang. — *Pogg. Ann.*, CXVIII, 282.
Marignac. — *Archives des sciences de la bibliothèque de Genève pour* 1876.
Maumené. — *Bullet. Soc. chim.*, XV, 3.
Mulder. — *Scheikund. Verand.*, 1864, 271.
Nordenskjold. — *Pogg. Ann.*, CXXXVI, 312.
Pelouze et Fremy. — *Traité de chimie*, t. II.
Person. — *Jahresbericht für* 1847 et 1848, 73.
Quincke. — *Pogg. Ann.*, CXXXV, 642.
Raoult. — *Compt. rend.*, LXXVII, 1078.
Regnault. — *Annales de chimie et de physique* (3), XXVI, 261.
Reich. — *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXIII, 262.
Rose. — *Pogg. Ann.*, XXXVIII, 122, CXVI, 635.
Rudorff. — *Pogg. Ann.*, CXXII, 337; *Jahresbericht für* 1864, 94.
Schaffgotsch. — *Pogg. Ann.*, CII, 293; *Jahresbericht für* 1857, 19.
Schiff. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CVII, 293, 87; CVIII, 326; CXVIII, 365; *Jahr der Chem. für* 1858, 57; 1867, 191.
Schmidt. — *Pogg. Ann.*, CVII, 244, 539; *Jahr. der Chem. für* 1859, 128.
Schultz. — *Zeitsch. chem.* (2), V, 531.
Schultz-Sellack. — *Deut. Gesell. Berl.*, IV, 113.
Stas. — *Atomget. und Prop.*, 253.
Stolba. — *Journ. für prakt. Chem.*, XCVII, 503; *Jahr, der Chem. für* 1866, 16.
Talbot. — *Phil. Mag.*, XII, 145.
Thomsen. — *Journ. für prakt. Chemie*, XVII, 172; XVIII, 5.
Vauquelin. — *Annales de chimie et de physique*, IX, 5.
Vogel. — *Jahresbericht für* 1867, 191.
Wurtz. — *Dict. de chimie*, t. II.

AZOTITE DE POTASSE.

Berthelot. — *Essai de mécanique chimique*, t. I, 389.
Erdmann. — *Journ. für prakt. Chem.*, XCVII, 387.
Étard. — *Comptes rendus*, LXXXIV, 234.
Feldhaus. — *Jahresbericht für* 1863, 178.
Fritsche. — *Pogg. Ann.*, XLIX, 134.
Hampe. — *Annal. der Chemie und Pharm.*, CXXV, 334, 1863.
Lang. — *Journal für prakt. Chemie*, LXXXVI, 295, 1862, n° 13.
— *Bidragtill Kaenedom om salpeters yrlightens, etc., kongl. Vetensk. Akad*, Handlingar 1860, III, n° 11.
Pelouze et Fremy. — *Traité de chimie*, t. II.
Persoz. — *Ann. du Cons. des arts et mét.*, II, 353; *Jahr. der Chem. für* 1864, 181.
Schultz-Sellack. — *Deut. Gesell. Berl.*, IV, 113.
Schwartz. — *Dingler's Polyt. Journal.*, CXCI, 397.
Stahlschmidt. — *Pogg. Ann.*, CXXVIII, 466.
Wolcott Gibbs. — *American Journal of science and arts*, XXXIV, 341.
— *Journal für praktische Chemie*, XCI, 171; 1864, n° 3.

CHLORATE DE POTASSE.

Baudrimont. — *Journ. für praktische Chemie*, nouv. série, IV, 20, 1871, n° 11; *Comples rendus*, LI, 823.
Berthelot. — *Essai de mécanique chimique*, I, 389, 533; *Ann. de chim. et phys.* (5), X, 377.
Brester. — *Jahresbericht für* 1861, 84.
Brooke. — *Ann. of philos.*, XXI, 451.
Calvert. — *Chem. Soc. Quart.*, III, 106; *Jahr. der Chem. für* 1850, 273.
Calvert et Davies. — *Quart. Journ. of the chemical Society*, XI, 193.
Dœbereiner. — *Ann. de pharmacie*, I, 236.

Gay-Lussac. — *Comptes rendus*, XIV, 951.
Gerardin. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), V, 148.
Gerlach. — *Anal. Zeitschr.*, VIII, 190.
Gmelin. — *Handbuch der Chem.*, II, 78.
Graham. — *Annales de pharmacie*, XLI, 306; *Phil. Mag.*, XVIII, 518.
Guthrie. — *Sill. Am.*, XXI, 94.
Haidinger. — *Edinb. Journ. of science*, I, 103.
Krebs. — *Zeitsch. Chem.* (2), 243.
Kremers. — *Pogg. Ann.*, XCVI, 62; XCIX, 443; *Jahresbericht für* 1855, 294; 1857, 67.
Liebig. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, XLI, 307.
— *Mag. Pharm.*, XXXV, 225.
Lunge. — *Ding. polyt. Journ.*, CLXXXIX, 488; *Bull. de la Soc. chim.* (2), XI, 447.
Mitscherlich. — *Pogg. Ann.*, LV, 220.
Morin. — *Ann. de chim. et de phys.*, XXXVII, 154.
Mulder. — *Scheikund. Verhandel*, 1864, 143.
Nordenskjold. — *Pogg. Ann.*, CXXXVI, 213.
Pearson. — *Zeitsch. Chem.* (2), V, 662.
Pelouze et Fremy. — *Traité de chimie*, II.
Pohl. — *Wien. Akad.*, VI, 587; *Jahresbericht für* 1851, 59.
Rammelsberg. — *Hand der Kryst. Chem. Berl.*, 1855, 137.
Sérullas. — *Annales de chim. et de phys.*, XLVI, 323; *Poggendorf's Annalen*, XXII, 301.
Stolba. — *Journ. für prakt. Chem.*, XCIII, 117; *Ding. polyt. Journ.*, CCVIII, 179; *Jahresbericht für* 1870, 30.
Vée. — *Journ. pharm.*, XIX, 270.
Wurtz. — *Dictionnaire de chimie*, II, 1138.

PERCHLORATE DE POTASSE.

Berthelot. — *Essai de mécanique chimique*, I, 533; *Ann. de chim. et phys.* (5), XXVII, 214.
Berthelot et Vieille. — *Ann. de chim. et phys.* (5), XXVII, 255.
Groth. — *Pogg. Ann.*, CXXXIII, 193, 227.
Hutstein. — *Jahr. der Chem. für* 1851, 331.
Kopp. — *Ann. der Pharm.*, CXXV, 371; *Jahresbericht für* 1863, 5.
Lang. — *Wien. Akad. Berl.*, LXI (2), 191.
Marignac. — *Arch. de la Bibl. univ. de Genève*, 1843.
Mitscherlich. — *Pogg. Ann.*, XXV, 298.
Pearson. — *Zeitsch. Chem.* (2), V, 662; *Jahresbericht für* 1869, 53.
Pelouze et Fremy. — *Traité de chimie*, II.
Penny. — *Journ. für prakt. Chemie*, XXIII, 296.
Rammelsberg. — *Krist. Chem. Berl.*, 1855, 141.
Schlösing. — *Comptes rendus*, LXXIII, 1269.
Sérullas. — *Ann. de chim. et de phys.*, XLVI, 297, 325; *Pogg. Ann.*, XXII, 296, 301
Stadion (Comte). — *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. VIII, p. 408.
Wurtz. — *Dictionnaire de chimie*, II.

BROMATE DE POTASSE.

Berthelot. — *Essai de mécanique chimique*, I, 390.
Berzelius. — *Traité de chimie*, t. II.
Fritsche. — *Journ. für prakt. Chemie*, XXIV, 285.
Gerlach. — *Annal. Zeits.*, VIII, 29.
Kœmmerer. — *Poggendorf's Annalen*, CXXXVIII, 369, novembre 1869.
Kremers. — *Poggend. Annalen*, XCII, 497; XCIV, 255; XCVII, 1; XCIX 25, 58.
Marbach. — *Pogg. Ann.*, XCIV, 412; *Jahresbericht für* 1855, 145.
Marignac. — *Ann. des min.* (5), XII, 60; *Jahr. der Chem. für* 1857, 127.
Mayer et Schindler. — *Répert.*, XXXI, 1.
Millon. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), VII, 325.

PENNY. — *Journ. für prakt. Chemie*, XXIII, 298.
POHL. — *Jahresbericht für* 1851, 330.
RAMMELSBERG. — *Poggend. Annalen*, LII, 88 ; LV, 88.
STAS. — *Prop. und Atomgewicht*, 158.

IODATE DE POTASSE.

BERTHELOT. — *Essai de mécanique chimique*, I, 390 ; *Ann. de chim. et phys.* (5), XIII, 20.
BERZELIUS. — *Traité de chimie*, II; *Ann. der Physick.* von Gilbert, XXXVII, 416.
DITTE. — *Annales de chimie et de phys.* (4), XXI, 46.
GAY-LUSSAC. — *Ann. de chimie et de phys.*, XCI, 5.
GERLACH. — *Anal. Zeit.*, VII, 290.
GMELIN-KRAUT'S. — *Handbuch der Chem.*, II, 60.
L. HENRY. — *Dent. Gesetl. Berl.*, III, 893 ; *Jahresbericht für* 1870, 251.
O. HENRY. — *Journat de pharm.*, XIII, 345 : XV, 54.
IHRE. — *Om öf ver jodsyrans Müttnigkapacitet orebro*, 1869, 13.
KŒMMERER. — *Journ. für prakt. Chemie*, XC, 190, 1863.
KREMERS. — *Poggend. Annat.*, XCIV, 271 et XCV, 121.
MAGNUS et AMMERMULLER. — *Pogg. Ann.*, XXVIII, 521.
MARIGNAC. — *Annales des mines* (5), IX, 1 ; *Jahresbericht*, IX, 247, 297.
MILLON. — *Ann. de chimie et de phys.* (3), IX, 400.
MUIR. — *Chemical News*, XXIX, 80.
PHILIPP. — *Pogg. Ann.*, CXXXVII, 319 ; *Jahresbericht für* 1869, 224.
RAMMELSBERG. — *Poggend. Ann.*, XCVII, 92 ; *Krist. Chemie*, 146.
SCHABUS. — *Jahresbericht*, 310, 1854.
SCHŒNBEIN. — *Jahresbericht für* 1857, 63.
SÉRULLAS. — *Ann. de chimie et de phys.* (2), XLIII, 117, 121 ; *Comptes rendus*, XI, 246.
STAS. — *Atomgewicht und Proport.*, Leipsig, 1867, 114.

SULFATE DE POTASSE.

BERTHELOT. — *Comptes rendus*, XCVI, 303 ; *Essai de mécanique chimique*, I, 389 ; *Ann. de chim. et phys.* (4), XXX, 442.
BOURGOIN. — *Bull. Soc. chim.* (2), XII, 435 ; *Ann. de chim. et de phys.* (4), XII, 427.
BOUSSINGAULT. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), XII, 427.
DE COPPET. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), XXIV, 535.
D'HEUREUSE. — *Pogg. Ann.*, LXXV, 255.
FAVRE. — *Comptes rendus*, L, 1150, 1860.
GAY-LUSSAC. — *Ann. de chim. et de phys.*, XI, 310.
GERARDIN. — *Ann. de chimie et de phys.* (4), V, 147.
GERLACH. — *Anal. Zeitsch.*, VIII, 827.
GMELIN-KRAUT'S. — *Handbuch der Ghem.*, II, 44.
GRAHAM. — *Ann. de chimie et de phys.* (3), VIII, 151, XIII.
HANAMANN. — *Pharm. Viertelj.*, XIII, 6.
HENSGEN. — *Deutsch. chemis. Ges.*, IX, 1671, 1674 ; X, 259.
JACQUELAIN. — *Ann. de chimie et de phys.*, LXX, 311.
KANE. — *Ann. der Pharm.*, XIX, 1.
KARSTEN. — *Philos. der Chem.*, Berlin, 1843, 85.
KOPP. — *Ann. der Chemie und Pharm.*, XXXIV, 361.
KREMERS. — *Pogg. Annal.*, XCV, 120.
LIEBIG. — *Ann. der Pharm.*, II, 262.
MICHEL et KRAFFT. — *Jahresbericht für* 1855, 296.
MOLLER. — *Pogg. Ann.*, CXVIII, 386.
MULDER. — *Scheikund. Verhandel*, 1864, 271.
NORDENSKJOLD. — *Pogg. Ann.*, CXXXVI, 314.
OGIER. — *Comptes rendus*, LXXXII, 1055.
PELOUZE et FREMY. — *Traité de chimie*, II.
REGNAULT. — *Ann. de chim. et phys.* (2), XXVI, 261.

Rose. — *Pogg. Ann.*, LXIV, 568.
Rudorff. — *Pogg. Ann.*, CXVI, 55.
Schiff. — *Ann. der Chemie und Pharm.*, CXVIII, 356.
Sonstadt. — *Chemical News*, XXVI, 195.
Struve. — *Zeit. der Chem.* (2), V, 323.
Vogel. — *Repert. Pharm.*, XVI, 557; *Jahr. der Chem. für* 1867, 191.
Thomsen. — *Pogg. Ann.*, LXXV, 98.
Wurtz. — *Dictionnaire de chimie*, II.

SULFITES, HYPOSULFITES ET SELS DE LA SÉRIE THIONIQUE.

Berthelot. — *Comptes rendus*, LXXXII, 402; *Journ. de pharm.*, XXIII, 247. — *Ann. de chim. et phys.* (5), I, 73, 78, 79 et 81.
Bichat. — *Bul. Soc. chim.* (2), XX, 436.
Chancel et Diacon. — *Comptes rendus*, LVI, 710.
Döpping. — *Ann. der Pharm.*, XLVI, 172.
Drechsel. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), V, 367.
Gmelin-Kraut's. — *Handbuch der Chem.*, II, 39.
Heerens. — *Pogg. Ann.*, VII, 72.
Fordos et Gélis. — *Ann. de chimie et de phys.* (3), XXVIII, 455.
Kessler. — *Poggendorf's Ann.*, LXXIV, 249.
Langlois. — *Comptes rendus*, X, 461; *Ann. de chimie et de phys.* (2), XXIX, 77; (3), IV, 77.
Pape. — *Pogg. Ann.*, CXXXIX, 224.
Pelouze. — *Ann. de chimie et de phys.* (3), IV, 85.
La Prévostaye. — *Ann. de chimie et de phys.* (3), III, 354.
Plessy. — *Ann. de chimie et de phys.* (3), XX, 168; XI, 184.
Rammelsberg. — *Jahresb.*, 1857, 136.
Ratke. — *Jahresb.*, 1865, 164.
Spring. — *Deut. Gesell. Berlin*, VI, 1108.
Topsoe et Christiansen. — *Vidensk. Selsk. Skr.* (5), IX, 661.
Wurtz. — *Dictionnaire de chimie*, t. II.

SÉLÉNITES, SÉLÉNIATES, TELLURITES, TELLURATES.

Berthelot. — *Essai de mécan. chim.*, t. I; *Ann. de chim. et de phys.*, XXX, 442.
Berzelius. — *Traité de chimie*, t. II.
Drechsel. — *Journ. für prakt. Chemie*, nouv. série, V, 367, 1872.
Graham. — *Phil. Mag.*, VI, 321.
Kopp. — *Pogg. Ann.*, LXXV, 98, 1848.
Lescœur. — *Comptes rendus*, LXXVIII, 1044.
Mitscherlich. — *Pogg. Ann.*, XVIII, 152, 173.
Muspratt. — *Ann. der Chemie und Pharm.*, IV, 259.
Schultz Sellack. — *Deutsche chem. Gesellschaft*, IV, 109, 1871.
Vauquelin et Fourcroy. — *Ann. de chimie et de phys.*, XXIV, 254.

CARBONATES DE POTASSE.

Anthon. — *Ding. polyt. Journ.*, CLXI, 216.
Bérard. — *Ann. de chim. et de phys.*, LXXI, 50.
Berthelot. — *Essai de mécanique chim.*, I, 536; *Comptes rendus*, LXXVIII, 1722.
Berthier. — *Ann. de chim. et de phys.* (2), XXXII, 240 à 265.
Covenwinder. — *Comptes rendus*, LX, 154.
Cailletet. — *Comptes rendus*, LXXV, 1271.
Carthenser. — *Acta Acad. El. Mogunt.*, 1757, I, 149.
De Coppet. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), XXIV, 527.

DIBBITS. — *Jour. für prakt. Chemie*, nouv. sér., X, 110.
DRAGENDOFER. — *Chem. Cent.*, 1861, 865; *Jahresbericht für* 1861, 110.
FÖLIX. — *Br. Arch.*, XXXVIII, 1851.
GAUTIER. — *Bullet. Soc. chim.*, XXV, 115; *Journ. de pharm.* (4), XXIV, 362.
GERLACH. — *Analyt. Zeitsch.*, VIII, 279.
GERNEZ. — *Comptes rendus*, LXIV, 606.
GMELIN-KRAUT'S. — *Handbuch der Chem.*, II, 22.
GRAHAM. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), VIII, 151; XIII, 188.
JOULIN. — *Bull. Soc. chim.*, VI, 355.
KOPP. — *Pogg. Ann.*, LXXV, 98.
LAWRENCE et SMITH. — *Chemical News*, XXX, 234.
MARIGNAC. — *Ann. des mines* (5), XII, 54.
MAUMENÉ et ROGELET. — *Répert. chimie appliquée*, II, 134, 1860.
MOHR. — *Ann. der Pharm.*, XXIX, 268.
MULDER. — *Scheikund. Verhand.*, 1864, 96.
PELOUZE et FREMY. — *Traité de chimie*, t. II.
PÉRIER. — *Mém. de ta Soc. d'agricult., sciences et arts de Valenciennes*, t. V.
PISAIN. — *Comptes rendus*, LX, 918, 1865.
POGGIALE. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), VIII, 468.
POHL. — *Wien. Akad. Berl.*, XLI, 630; *Jahresbericht für* 1860, 115.
QUINCKE. — *Pogg. Ann.*, CXXXV, 642; *Jahresbericht für* 1868, 20.
RAMMELSBERG. — *Neueste Forschungen Leipzig*, 1857, 74.
REGNAULT. — *Ann. de chim. et de phys.* (2), XXVI, 261.
H. ROSE. — *Poggendorf's Annalen*, XXXIV, 149.
RUDORFF. — *Pogg. Ann.*, CXIV, 63; *Jah. der Chem. für* 1861, 56.
SAUERWEIN. — *Polyt. Centralblatt*, 1863, 1598.
DE SAUSSURE. — *Journal de phys.*, XLI, 9.
SCHEERER. — *Ann. der Pharm.*, CXVI, 149; *Jah. der Chem. für* 1860, 116.
SEHLMEYER. — *Kastn. Arch.*, II, 495.
SENARMONT. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), XL, 97.
STÄDELER. — *Ann. der Pharm.*, CXXXIII, 371; *Jahresbericht für* 1865, 164.
SMITH. — *Chemical News*, XXVII, 316.
TERREIL. — *Bullet. Soc. chim.*, XXI, 215.
THOMSEN. — *Poggend. Annal.*, CXLII, 387.
WAITZELL. — *Annat. der Pharm.*, IV, 80.
WŒHLER. — *Ann. der Pharm.*, XXIV, 49.
WURTZ. — *Dict. de chim.*, t. II.

PHOSPHATES, PHOSPHITES, HYPOPHOSPHITES.

BERTHELOT et LONGUININE. — *Ann. de chim. et phys.* (5), IX, 23 et 33.
BERZELIUS. — *Traité de chimie*, t. II.
BROOKE. — *Ann. of phil.*, XXIII, 450.
BUIGNET. — *Jahresbericht für* 1861, 15.
DARRACQ. — *Ann. der Chem.*, XL, 176.
FLEITMANN. — *Ann. der Chemie und Pharm.*, LXV, 304; *Poggend. Ann.*, LXXVIII, 2, 33, 338; *Annuaire de Millon et Reiset*, 1848, 57; 1849, 90 et 1850, 62.
GRAHAM. — *Poggendorf's Annalen*, XXXII, 47, 64.
GAUTIER. — *Comptes rendus*, LXXVI, 49.
GLADSTONE. — *Jahresbericht für* 1867, 48.
GMELIN-KRAUT'S. — *Hand. der Chem.*, 30.
LE VERRIER. — *Ann. chim. et phys.*, LXV, 266.
MADDRELL. — *Ann. der Chemie und Pharm.*, LXI, 53.
MITSCHERLICH. — *Ann. de chimie et de phys.* (2), XIX, 364.
W. MULLER. — *Journ. für prakt. Chemie*, XCVII, 502.
PELOUZE et FREMY. — *Traité de chimie*, t. II.
PRINVAULT. — *Comptes rendus*, LXXIV, 1245, 1872.
PROCTOR. — *Chemical News*, IX, 1864.
H. ROSE. — *Poggend. Annalen*, XXXII, 469.
RAMMELSBERG. — *Deut. Gesell. Berl.*, V, 492.

Reynoso. — *Compt. rend.*, XXXIV, 795.
Th. Salzer. — *Liebigs Annalen der Chemie*, CXCIV, 28.
Schiff. — *Ann. der Pharm.*, CXII, 88; *Jahresbericht für* 1859, 16.
Schwarzenberg. — *Ann. der Pharm.*, LXV, 133.
Sénarmont. — *Ann. de chim.* (3), XXXIII, 39.
Vauquelin. — *Ann. de chimie*, LXXIV, 96.
Wurtz. — *Ann. chim. et phys.* (3), XXXIII, 391.

BORATES DE POTASSE.

Atterberg. — *Bulletin Soc. chimique*, XXII, 347.
Berthelot. — *Essai de mécanique chimique*, II, 224.
Berzelius. — *Traité de chimie*, t. II; *Poggendorf's Annalen*, XXXIV, 568.
Gmelin-Kraut's. — *Handbuch der Chem.*, II, 27.
Laurent.— *Ann. de chim. et de phys.* (2), LXVII, 1215; *Ann. der Pharm.*, XXXVII, 89 et *Journ. für prakt. Chemie*, XIV, 506.
Rammelsberg. — *Pogg. Ann.*, XCV, 199; *Jahresbericht für* 1855, 299.
Reissig. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXVII, 33.

SILICATES DE POTASSE.

Rose. — *Annales de Gilbert*, LXXIII, 84.
Forchammer. — *Poggend. Ann.*, XXXV, 339.
Fremy. — *Comptes rendus*, LXIV, 244.
Pelouze et Fremy. — *Traité de chimie*, t. II.
Wurtz. — *Dictionnaire de chimie*, t. II.

NITROSULFATES, SELS SULFOAZOTÉS.

Claus. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, IV, 186, 221, 1871, n[os] 4 et 5; *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CLVIII, 52, 194, avril et mai 1871.
Act. Claus et S. Kc *le der Chemie und Pharmacie*, CLII, 336, décembre 1869; *Bulletin de la Société chimique de Paris* (2).
Fremy. — *Recherches sur les acides sulfoazotés* (*Ann. de chimie et de physique* (3), XV).
Pelouze. — *Ann. de chimie et de physique*, LX.

ANALYSE DES SELS DE POTASSE.

Corenwinder et Contamine. — *Comptes rendus*, LXXXIX, 907.
Frésénius. — *Traité d'analyse chimique quantitative*, trad. Forthomme, 181-185, 789-800.
Frésénius et Will. — *Nouveau procédé pour doser les potasses, les soudes*, etc., trad. Forthomme, 1843.
Gay-Lussac et Thénard. — *Recherches physiques et chimiques*, I, 217.
Grandeau. — *Analyse des matières agricoles*, p. 95.
Jean. — *Moniteur scientifique de Quesneville*, XI, 1005.
Knopp et Wolff. — *Zeistch. für analyt. Chem.*, I, 471.
Lunge. — *Dingler's polyt. Journ.*, CLXXXVI, 232.
Merx et Weith. — *Deutsch. chem. Gesell.*, XIV, 1438-1447.
Mohr. — *Traité d'analyse par les liqueurs titrées*, trad. Forthomme.
Muller. — *Journ. für prakt. Chem.*, LXXIII, 384.

PELOUZE et FREMY. — *Traité de chimie*, II.
PESIER. — *Journal de chim. et pharm.*, 1884 (3), t. III.
ROUSSELOT. — *Bull. Soc. chim.*, XXXVI, 200.
SÉRULLAS. — *Ann. de chim. et de phys.*, XXI, 97; *Journ. de pharm.*, VI, 571.
STOLBA. — *Zeitsch. für analyt. Chem.*, III, 298.
VAUQUELIN. — *Ann. de chim. et de phys.*, VII, 32.



6030. — BOURLOTON. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.